N° d'ordre 11

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Yves CALVEZ

Ingénieur-Chimiste I.C.U.R.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU CHLORURE DE NITROSYLE

Action des composés aromatiques fluorés à chaîne latérale éthylénique et des polyhalogénoéthylènes

---

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 Novembre 1960
devant la Commission d'Examen

MM. R. JACQUEMAIN, Président
R. PERROT Examinateur
J. BERNARD Examinateur

N° d'ordre 11

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Yves CALVEZ

Ingénieur-Chimiste I.C.U.R.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU CHLORURE DE NITROSYLE

Action des composés aromatiques fluorés à chaîne latérale éthylénique et des polyhalogénoéthylènes

---

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 Novembre 1960
devant la Commission d'Examen

MM. R. JACQUEMAIN, Président
R. PERROT Examinateur
J. BERNARD Examinateur

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Doyen Honoraire : M. GLANGEAUD

Professeurs Honoraires : MM. BAILLAUD R., TOURNEUX, TRILLAT
VINCENSINI

Maître de Conférences Honoraire : M. GRANIER

DOYEN : M. JACQUEMAIN : L.H. - Croix du Combattant 14-18, Serv. milit. vol., O.P.A. - Médaille d'argent d'Ed.Physique, O.M. Santé, Méd. Victoire, C.P.A. - Chimie Appliquée -

ASSESSEUR : M. MESNAGE : O.P.A. - Chronométrie -

PROFESSEURS : MM. JULLIEN : O.L.H. - C.G. (4 citations), Médaille de Verdun (Médaille officielle) O.P.A. - C.P.A. - Zoologie -

TRONCHET : O.P.A. - Chevalier du Mérite Agricole - Botanique -

DUFFIEUX : L.H. - O.P.A. - Chevalier du Mérite Agricole - Physique Générale -

CHATELET : O.P.A. - Mathématiques -

PERROT : O.P.A. - Chimie Générale -

THIRY : Ch.P.A. - Commandeur dans l'Ordre du Nicham-Iftikar - Mécanique -

DREYFUSS : O.P.A. - Médaille Comb.Volont.Résistance - - Géologie et Minéralogie -

THEOBALD : L.H. - O.P.A. - Paléontologie et Géologie Stratigraphique -

CROISOT : Ch.P.A. - Méthodes Mathématiques de la Physique -

DELHAYE : Ch.P.A. - Astronomie -

QUANTIN : O.P.A. - Botanique -

PROFESSEURS SANS CHAIRE

CHALLAT : Chronométrie -

UEBERSFELD : Physique -

BERNARD : Ch.P.A. - Chimie Physique -

RIPPLINGER : Zoologie -

MAITRES DE CONFERENCES

BAILLAUD : Botanique

PHAM MAU QUAN : Mathématiques

POTIER : Ch.P.A. - Cristallographie Physique

RIGAL : Mathématiques

Mme ROZIS : Physique

THIEBAUT : Géologie Minéralogie

REMOND : Chargé d'enseignement de la maîtrise de conférences de chronométrie.

SECRETAIRE PRINCIPAL : M. LAMBERT :- Ch.P.A.

A mes Chers PARENTS

A ma Femme

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Besançon, sous la direction de Monsieur le Professeur R. PERROT.

Qu'il me soit permis d'exprimer à mon Maître, toute ma reconnaissance pour la sollicitude et l'intérêt constant avec lesquels il a guidé mes recherches, et pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire.

Je remercie également mes anciens Professeurs de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, du profit que j'ai tiré de leur enseignement.

Que Monsieur le Doyen JACQUEMAIN et Messieurs les Professeurs PERROT et BERNARD, qui m'ont fait l'honneur d'examiner mes travaux, veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Ce travail a pu être fait grâce à l'aide matérielle de la Société d'Electrochimie, d'Electrométallurgie et des Aciéries électriques d'Ugine.

Je tiens à exprimer mes remerciements à la Direction Générale de la Société, ainsi qu'à Monsieur LONG Directeur aux Services Centraux de Recherche.

- INTRODUCTION -

De nombreuses études ont déjà été entreprises sur la formation des nitrosochlorures, par action du chlorure de nitrosyle sur un hydrocarbure éthylénique tant en série aliphatique qu'aromatique (1,2,3,4,5,6,7,21). Quelques composés halogénés ou méthoxylé donnent aussi des nitrosochlorures : c'est le cas du β-bromostyrolène, de l'anéthol, du β-chlorostyrolène,(5). L'α-chlorostyrolène, comme l'ω-nitrostyrolène ne donnent pas de nitrosochlorure. Par contre le β-bromostyrolène et le β-chlorostyrolène donnent avec de très mauvais rendements des nitrosochlorures à température comprise entre 0° et 10°.

La substitution sur les carbones de la double liaison d'un halogène ou d'un groupement "nitro" a donc une grande influence. Nous aborderons ce problème dans un second chapitre.

A notre connaissance le comportement des composés aromatiques fluorés à l'égard du chlorure de nitrosyle n'a fait l'objet d'aucun travail publié à ce jour. Le grand essor de la chimie du fluor constaté depuis 20 ans, et la personnalité de cet halogène parmi les autres nous ont engagé à étudier l'influence d'un atome de fluor ou de groupements fluorés sur l'addition de NOCl à des doubles liaisons. Nous n'avons cependant pas considéré le fluor directement substitué sur les carbones de la double liaison, mais substitué sur des carbones voisins ou sur le noyau lui-même. L'effet fortement électronégatif du fluor se trouve atténué et autorise à penser que NOCl pourra s'additionner et donner des nitrosochlorures.

Cette étude a fait l'objet de la première partie de notre travail. Elle nous a amené à préparer des composés monofluorés et trifluorométhylés aromatiques à chaîne latérale éthylénique susceptibles de réagir par la suite avec NOCl.

Dans une 2ème partie c'est la réaction de NOCl avec des polyhalogénoéthylènes que nous avons étudiée. La variété des substituants halogénés sur les carbones de la double liaison donnent différentes réactions. Les premiers essais ont été faits par YAKOUBOVITCH et HASZELDINE qui ont obtenu des dérivés chlorés, chloronitrosés, chloronitrés, des acides, des oximes et des chlorures d'acide. Ces auteurs n'ont pas fait d'études quantitatives.

.../...

Il nous a été ordinairement possible de faire un bilan de la réact afin de connaître son côté quantitatif laissé partiellement dans l'ombre.

Notre travail comprend donc deux parties :

PREMIERE PARTIE - Action du chlorure de nitrosyle sur des composés aromatique fluorés à chaîne latérale éthylénique.

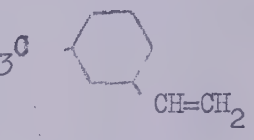
DEUXIEME PARTIE - Action du chlorure de nitrosyle sur des polyhalogénoéthylèn

Dans tous ces composés le fluor est substitué en para de la double liaison, sur le noyau benzénique.

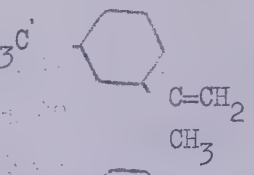
La personnalité du groupement CF_3 nous a amené à le considérer en position méta par rapport à la double liaison, puis en position α, à défaut de la position para.

Les réactions de NOCl avec les composés suivants nous ont permis de connaître l'influence du groupement CF_3 sur les doubles liaisons.

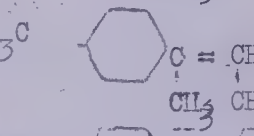
le m-trifluorométyl-styrolène
(m-trifluorométhylphényléthylène)



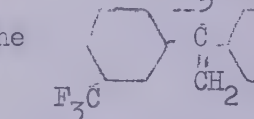
le m-trifluorométhyl - α - méthylstyrolène
(m-trifluorométhylphényl - 2 propène -I)



le m-trifluorométhyl - α -β-diméthylstyrolène
(m-trifluorométhylphényl -3 butène - 2)

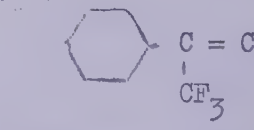


et le m-trifluorométhylphényl - I - phényl - I éthylène

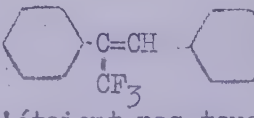


Nous avons ensuite considéré le groupement CF_3 en position γ de la double liaison.

dans l'γ -trifluorométhylstyrolène
(phènyl - 2 trifluoro - I-I-I - propène)



et l' γ trifluorométhylstilbène
(phènyl - I phényl - 2 trifluoro - 3-3-3 propène - I)

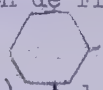


Pour obtenir ces composés de départ qui n'étaient pas tous décrits dans la littérature le processus était le suivant : nous avions à notre disposition du fluorobenzène, du trifluorométhylbenzène et de l'acide trifluoracétique qui nous avaient été fournis par la Sté d'Electrochimie d'Ugine.

En bromant le fluorobenzène directement comme le recommande R. THERMET (8) d'après les indications de SCHIEMANN et PILLARSKY (9) on obtient exclusivement ou presque le p-bromofluorobenzène. Nous obtenons par réaction de Grignard le bromure de p-fluorophénylmagnésium que

nous condensons respectivement avec l'acétaldéhyde, l'acétone, la méthyl-éthyl-cétone et l'acétophénone. La déshydratation des carbinols ainsi obtenus nous a conduit aux composés éthyléniques monofluorés à étudier. Ces composés étaient connus sauf le p-fluoro - α - β - diméthyl-styrolène.

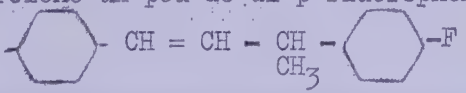
Nous avons obtenu les dérivés trifluorométhylés en meta, en partant du trifluorométhylbenzène. La bromation directe conduit à des mélanges et se fait avec de mauvais rendements (10,II,I2). Aussi comme le préconise F. WEISS (13) nous avons nitré le trifluorométhylbenzène. Nous l'avons ensuite réduit puis nous avons obtenu par réaction de Samdmeyer le m-bromotrifluorométhylbenzène avec de bons rendements. Ce dérivé donne facilement le bromure de m-trifluorométhylphénylmagnésium qui se condense bien avec l'acétaldéhyde, l'acétone, la méthyl-éthyl-cétone et l'acétophénone. Nous obtenons les carbinols puis par déshydratation les composés éthyléniques énumérés plus haut. Tous étaient décrits sauf l'α -β-diméthyl-m-trifluorométhylstyrolène.

L'accés aux dérivés α - trifluorométhylés était plus difficile. Nous partons d'acide trifluoracétique que nous transformons en chlorure de trifluoracétyle. Nous condensons celui-ci avec le benzène par réaction de Friedel et Crafts. Nous obtenons ainsi la trifluoracétophénone  suivant les indications de COHEN et collaborateurs (I4) et de J.H. SIMONS et collaborateurs (I5).

Nous avons alors condensé la trifluoracétophénone avec le bromure de méthylmagnésium ce qui nous conduit à l'α -trifluorométhylstyrolène suivant DICKEY (I6).

Pour obtenir l'α -trifluorométhylstilbène qui n'est pas décrit dans la littérature, nous avons condensé la trifluoracétophénone avec le chlorure de benzylmagnésium.

A côté de ces composés nous avons obtenu par dimérisation du p-fluorostyrolène un peu de di-p-fluorophènyl - I - 3 butène - I.



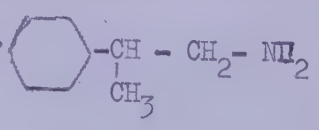
Nous avons alors entrepris de faire réagir le chlorure de nitrosyle sur ces différents composés. Nous avons préparé celui-ci par la méthode de WHITTAKER-LUNDSTROM et MERZ (I7) par action de N_2O_4 sur KCl

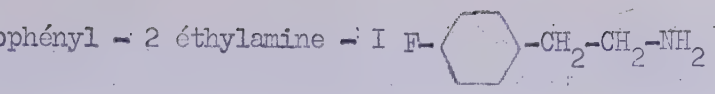
humide. Nous avons obtenu ainsi avec de bons rendements un produit très pur (99,5%) que nous pouvons améliorer par distillation sur une colonne de KCl qui détruit les traces de dioxyde d'azote.

Le chlorure de nitrosyle s'additionne sur les dérivés monofluorés à basse température. La présence d'un solvant (ligroîne-chloroforme) facilite souvent la réaction. Les nitrosochlorures ainsi obtenus avec des rendements variables ne sont pas décrits dans la littérature. Ce sont d'ordinaire des produits instables qui se décomposent au bout de quelques jours en donnant des résines noires et un dégagement d'HCl. Cependant le nitrosochlorure du di p-fluorophényl - I - 3 butène - I est plus stable et avait peu évolué après un an. Ce composé était le seul à donner la réaction de Lieberman caractéristique des groupements NO. Ce ne serait donc pas une oxime. Les autres nitrosochlorures donnent par contre la réaction de Bamberger. D'après les travaux éffectués jusqu'à ce jour sur la structure des nitrosochlorures ce sont des oximes chlorées ou des composés chloro-nitrosés vrais. La mobilité du chlore en position α serait d'ailleurs à l'origine de leur facile décomposition avec production d'HCl.

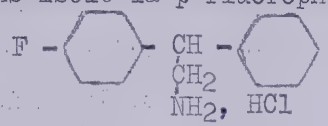
Le comportement des dérivés fluorés sur le noyau est donc analogue à celui des carbures aromatiques. La substitution d'un atome de fluor en para influe sur la réaction d'addition de NOCl sur une double liaison éthylénique, en augmentant le rendement en nitrosochlorure.

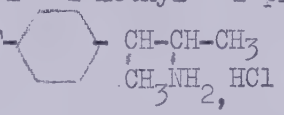
Nous avons été amené à hydrogéner ces produits afin d'isoler des amines fluorées qui pour la plupart étaient inconnues, ou atteintes avec de mauvais rendements par d'autres voies. Ces hydrogénations ont été conduites suivant une technique mise au point par HOLEBIN (6) (I8bis) WODEY (7) et CABUT (I8). Nous avons ainsi pu isoler souvent à l'état de chlorhydrates ou de dérivés benzoylés les amines correspondantes. Ordinairement nous avons hydrogéné directement le nitrosochlorure au sein du méthanol en présence de nickel de Raney. Dans certains cas nous avons opéré en présence de $LiAlH_4$ et avons constaté l'identité des produits obtenus.

Nous avons ainsi préparé par de nouvelles voies la p-fluorophényl - 2 propylamine - I. 

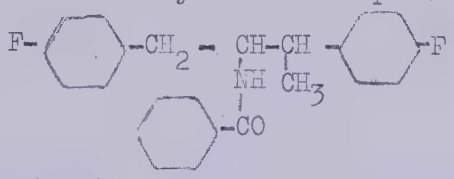
la p-fluorophényl - 2 éthylamine - I 

Nous avons isolé la p-fluorophényl - I phényl - I éthylamine - 2



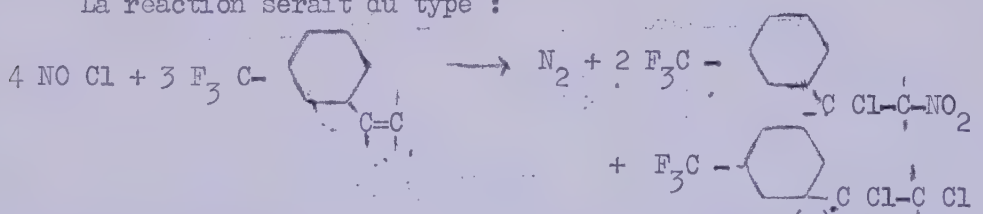
la p-fluorophényl - 2 méthyl - I propylamine - I à l'état de chlorhydrates 

ainsi que le dérivé benzoylé de la di-p-fluorophényl - I - 3 butylamine-2



Les dérivés aromatiques m-trifluorométhylés à chaîne latérale éthylénique n'additionnent pas le chlorure de nitrosyle à -50° -40°. Leur comportement est donc bien différent de ceux ne possédant pas de groupement CF_3 comme substituants. Par contre à partir de - 10° environ le chlorure de nitrosyle réagit. Sans refroidissement la réaction s'emballe. Il se forme alors de l'azote qui représente environ 50% de l'azote engagé dans la réaction sous forme de NOCl. On a aussi parfois constaté la formation d'un peu de NO dans les gaz. Il y a formation principalement de composés dichlorés et chloronitrés.

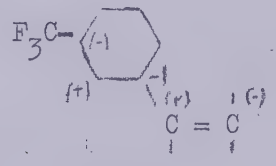
La réaction serait du type :



Ce schéma global a été proposé par M. R.PERROT (5), à propos de l'action de NOCl sur le styrolène, et repris par YAKOUBOVITCH, mais il faut faire intervenir plusieurs équations. Ces produits sont difficiles à séparer par distillation car ils sont tous liquides. Nous obtenons cependant dans tous les cas une fraction de queue riche en azote qui contient sans doute beaucoup de dérivé chloronitré. Nous avons pensé qu'en hydrogénant ce produit nous pourrions isoler des amines trifluorométhylées qui ne sont pas connues et montrer ainsi la formation de composés nitrés. Dans toutes ces réactions le groupement CF_3 ne bouge pas

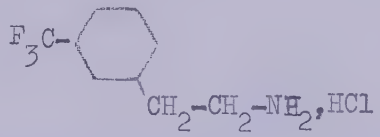
et son inertie chimique s'en trouve confirmée.

Cependant c'est un groupement fortement électronégatif dont l'effet inductif est très fort. C'est d'ailleurs à ceci qu'est due la fixation en méta des différents groupements-(I9). L'influence du groupement trifluorométhyle sur les carbones de la double liaison serait le suivant.

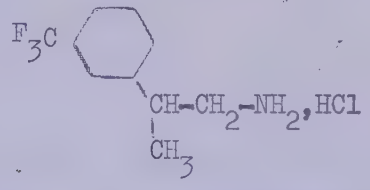


Le groupement CF_3 induit négativement les atomes de carbone voisins et cet effet se répercute sur les carbones de la double liaison. La polarisation de celle-ci permet d'ailleurs de penser que l'addition de NOCl se fait dans le même sens qu'avec des composés aromatiques non substitués. On pouvait donc s'attendre à la formation de nitrosochlorures mais nous n'en avons jamais isolé.

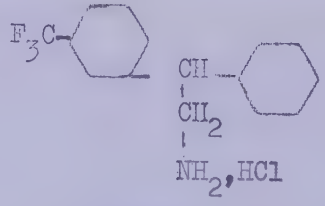
Nous avons ainsi obtenu avec de mauvais rendements à l'état de chlorhydrates sans toutefois pouvoir obtenir les dérivés benzoylés, la m-trifluorométhylphényl - 2 éthylamine - I



la m-trifluorométhyl-phényl - 2 propylamine - I



et la phényl - 2 - m-trifluorométhylphényl - 2 éthylamine - I



Le groupement CF_3 en méta n'empèche pas l'addition de NOCl mais ne permet pas la formation de nitrosochlorure. Nous n'avons pas étudié les positions ortho et para qui nous donneraient une autre polarisation de la double liaison.

Nous avons cependant pu étudier l'effet d'un groupement CF_3 en α de la double liaison. Nous avons donc essayé de faire réagir le NOCl sur l'α trifluorométhylstyrolène et l'α trifluorométhylstilbène. A froid il n'y a aucune addition avec l'α trifluorométhylstyrolène. Nous n'isolons pas de nitroschlorure et aucune réaction n'a lieu. D'autres essais à 50-60° ou à tempèrature ambiante à la lumière solaire ont été faits. Il n'y a de réaction qu'en chauffant assez longuement le mélange. Les gaz sont alors constitués par 35% de NOCl, 45% de NO et 20% de N_2. Tout l'azote engagé dans la réaction est présent dans les gaz. Nous isolons 2 fractions dans les produits liquides obtenus. La première non chlorée qui est de l'α -trifluorométhylstyrolène n'ayant pas réagi. La seconde est un composé chloré mais pas azoté. Nous n'avons pas isolé de composés bien définis.

Avec l'α -trifluorométhylstilbène le chlorure de nitrosyle réagit encore moins, alors que HOLBEIN (20,21) obtient très bien le nitrosochlorure de l'α -méthylstilbène. A température ambiante avec ou sans solvant il n'y a pas de réaction au bout de 24 heures. A 50-60° il y a formation d'un peu de NO et N_2 mais en très faible quantité. L'α -trifluorométhylstilbène reste inchangé dans ces conditions.

Le groupement trifluorométhyle en α d'une double liaison empêche donc l'addition de NOCl sur celle-ci, au lieu de l'orienter dans le sens $-\overset{\overset{NO}{|}}{\underset{\underset{CF_3}{|}}{C}}-CH_2Cl$. Ceci est en accord avec les résultats de HENNE (22,23) et HASZELDINE (24) sur le trifluorométhyl-éthylène $CF_3-CH=CH_2$. L'addition de H Br sur ce composé se fait mal et donne le composé $CF_3-CH_2-CH_2$ Br.

Nous avons pensé qu'en présence de peroxyde de benzoyle nous pourrions inverser la polarité de la double liaison par effet Kharasch, mais nos essais furent sans résultat.

En conclusion la fixation d'un atome de fluor en para sur le noyau favorise la formation de nitrosochlorure; la présence d'un groupement trifluorométhyle ne permet pas la formation de nitrosochlorure mais n'empêche pas NOCl de réagir s'il est en position méta sur le noyau. Par contre en α de la double liaison aucune addition de NOCl n'est possible.

- PARTIE EXPERIMENTALE -

CHAPITRE Ier

PREPARATION DU CHLORURE DE NITROSYLE

Nous avons opéré d'après la méthode indiquée par WHITTAKER, LUNDSTR et MERZ (17) qui consiste à faire distiller du N_2O_4 sur du KCl humidifié à 2%.

$$N_2O_4 + K^+ + Cl^- \longrightarrow NOCl + K^+ + NO_3^-$$

Le chlorure de nitrosyle qui distille est condensé à -30° - 40° dans un absorbeur après séchage sur une colonne à $CaCl_2$.

L'appareillage est le suivant :

Un ballon de 500 cm^3 à col rodé est surmonté d'une colonne d'un mètr de haut et d'un diamètre de 5 cm où est placé le KCl. Cette colonne est reliée une colonne déssséchante à $CaCl_2$ pour éliminer les traces d'eau entraînée. Le chlorure de nitrosyle passe alors dans un condenseur refroidi par un mélange ne carbonique-acétone à -40° contenu dans un vase de DEWAR. L'appareil est enfin isolé de l'atmosphère humide par une petite colonne à P_4O_{10}. (figure 1)

MODE OPERATOIRE

Le péroxyde d'azote refroidi dans l'eau glacée est versé dans le ballon-réservoir. La colonne a été préparée en y tassant 400 g. de KCl à 2% d'eau. Le bain d'eau entourant le ballon est porté à 28°. On maintient cette température optimum. La réaction s'amorce dans la colonne. Le dioxyde d'azote, gaz rouge monte à la base de celle-ci tandis que NOCl gaz jaune passe à la part supérieure. On peut suivre à la main l'échauffement de la zone réactionnelle dan la colonne.

Au début de la réaction, si l'appareil n'est pas rigoureusement sec il y a un peu d'hydrolyse du NOCl et formation de produits nitreux. On peut le purifier en le distillant à travers une colonne à KCl qui arrêtera les traces d'eau et de N_2O_4. On recueille alors un beau liquide rouge.

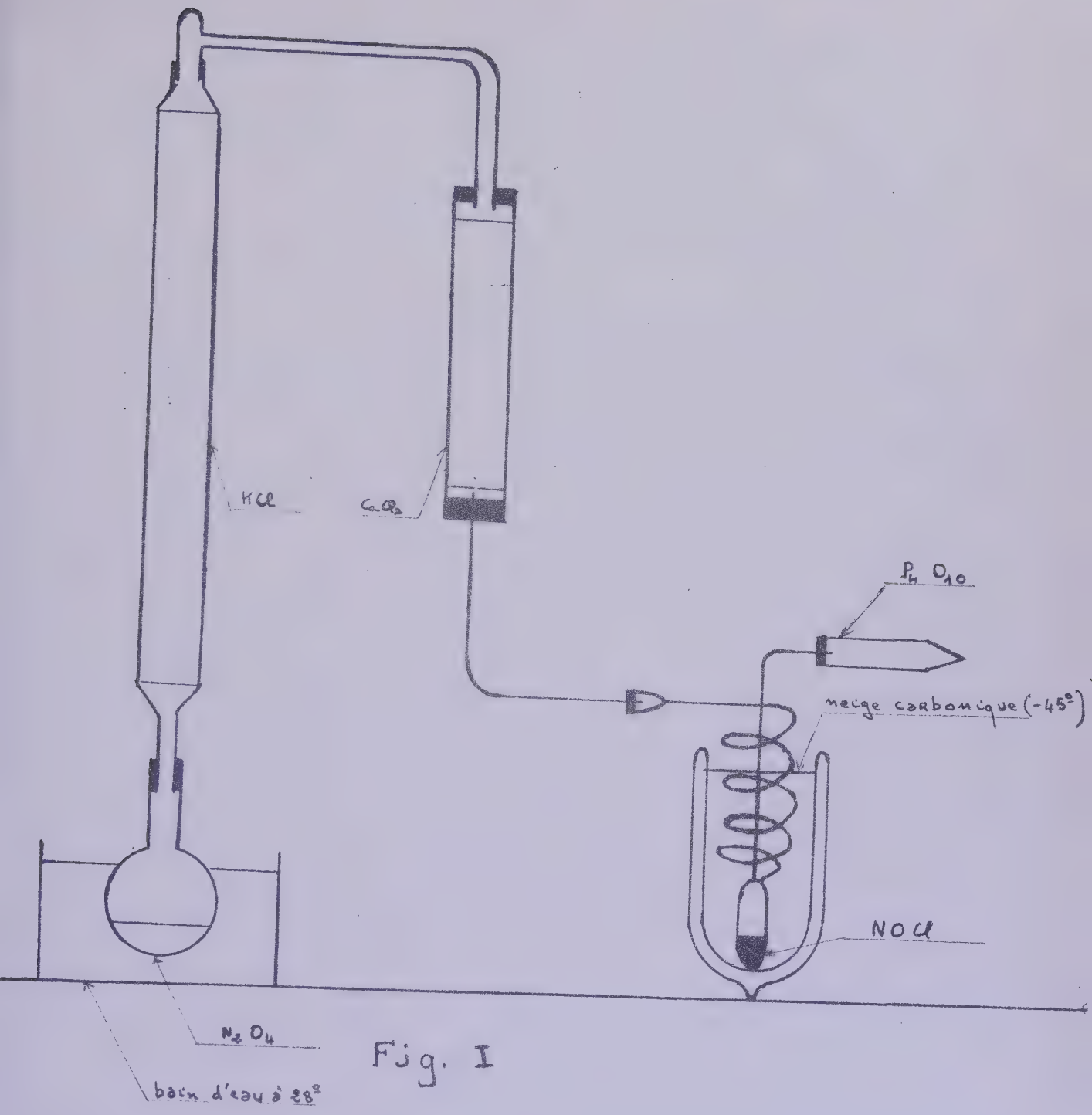


Fig. I

DOSAGES

L'analyse du chlorure de nitrosyle a été faite suivant la technique décrite par DEVIN (25)

Prise en ampoule scellée = 0,8035 g.

Hydrolyse par la NaOH 40% à 0° dans un flacon rodé contenant de l'air pour oxyder NO éventuellement formé. On obtient une solution de chlorures, de nitrites et nitrates qu'on porte à 250 cm^3.

Dosage des chlorures (potentiométrie)

10 cm^3 solution - 12,25 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ Cl : 54,12 %

Dosage de l'Azote (DEVARDA)

25 cm^3 solution - 12,15 cm^3 H_2SO_4 0,I N N : 21,16%

calc pour NOCl Cl : 54,19 % N : 21,37%

C'est donc un produit à 99,9 % de pureté.

CHAPITRE 2ème

DÉRIVÉS AROMATIQUES À CHAINE LATÉRALE ÉTHYLÉNIQUE MONOFLUORÉS EN PARA.

I) PRODUITS DE DÉPART. le p-bromofluorobenzène.

Nous avons tout d'abord utilisé la méthode de bromation directe des dérivés halogénés des carbures aromatiques préconisée par FERGUSON et GARNER (26). On opère au sein de CS_2 en présence de poudre d'aluminium et additionne le brome dans CS_2. Le produit obtenu nous a donné des déboires car malgré plusieurs distillations nous n'avons pu éliminer les traces de CS_2. Ceci nous a empêché de le transformer en dérivé organomagnésien.

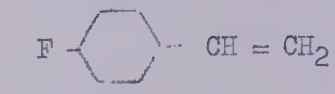
Aussi avons-nous fait appel à la méthode de SCHIEMANN et PILLARSKY (9) qui consiste à additionner le brome au fluorobenzène en présence de poudre de fer, à 30-35°.

Dans un ballon de 500 cm^3 à 3 tubulures, on place 0,6 g. de poudre de fer et 12 g de fluorobenzène (0,12 mole). On munit le ballon d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant relié à un absorbeur à eau pour HBr, puis à NaOH pour le brome éventuellement entrainé. On additionne goutte à goutte 20 g de brome (0,12 mole) soit 6,4 cm^3. La réaction commence au bout de 10 minutes et HBr se dégage. La température croît pendant cette addition et on la règle de façon à avoir une température comprise entre 25 et 30°. On refroidit le ballon par un bain d'eau si la température augmente trop rapidement. Lorsque l'addition du brome est terminée on poursuit la réaction en chauffant au bain-marie à 50-60° pendant 3 heures jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de HBr.

On verse dans l'eau en agitant. On filtre pour éliminer la poudre de fer. On décante le p-bromofluorobenzène qui est rose-violet. Un lavage avec un peu de NaOH diluée décolore le produit. On sépare puis sèche sur du Na_2SO_4 Le produit est distillé sous pression normale. On recueille 17,3 g de p-bromofluorobenzène entre 149-150°.

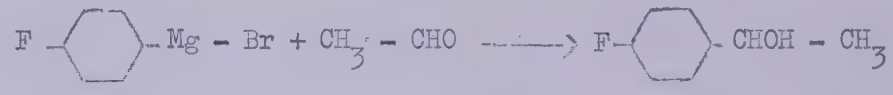
Re = 82-88% suivant les opérations.

2° - PRODUITS DE TYPE STYROLÉNIQUE

1°) p-fluorostyrolène
(p-fluorophényléthylène) 

a) Préparation - La méthode est décrite par BROOKS (27). 88 g de p-bromofluorobenzène (0,5 mole) sont engagés dans une réaction de Grignard avec 12 g. de Mg (0,5 atomegramme) et 300 cm^3 d'éther anhydre. La réaction commence en chauffant avec un bain à 50-60° et se poursuit sans qu'il y ait besoin de refroidir. Le bromure de p-fluorophénylmagnésium obtenu est condensé avec l'acétaldéhyde. On se sert de paraldéhyde dépolymérisé par distillation avec quelques gouttes de H_2SO_4 2N. L'acétaldéhyde distille entre 20 et 21°.

25 g d'acétaldéhyde sont refroidis dans 40 cm^3 d'éther anhydre et froid. On additionne lentement cette solution au bromure de p-fluorophénylmagnésium. La réaction est très violente au début et pour éviter qu'il se vaporise trop d'acétaldéhyde pendant la réaction on refroidit le ballon à réaction. Un chauffage de 3/4 d'heure au bain-marie termine la réaction.



Le mélange est versé sur de la glace et hydrolysé par HCl au demi. On décante et sépare la couche éthérée qu'on lave et sèche sur du $CaCl_2$. On distille alors le p-fluorophényl-méthyl-carbinol sous pression réduite. On recueille 60 g de produit :

E_{21} = 104 - 106° (litt : E_{20} = 104 - 110°)
Re = 85 - 86 % (litt Re = 81 %)

La déshydratation de ce produit s'est avérée assez difficile car le p-fluorostyrolène formé tend souvent à se polymériser. Nous avons obtenu les meilleurs rendements en p-fluorostyrolène (Re de la déshydratation = 61,7 % litt : 64 %) en faisant agir 1g $KHSO_4$ sur 60g. de carbinol. Nous opérons sous une pression de 100-130 mm et chauffons le mélange avec un bain de paraffine à 185-195°. Il distille un mélange d'eau, de carbinol et de p-fluorostyrolène en 2 heures environ. L'eau formée est décantée ; on sèche le produit puis le distille. On recueille 32,3 g de p-flurostyrolène.

$E_{25} = 55 - 57°$ (litt : $E_{15} = 44 - 45°$)

et 10,5 g de $E_{23} = 106 - 110°$

et enfin 7,2 g d'un produit polymérisé $E_{22} = 180 - 184°$.

Nous avons essayé d'autres méthodes de déshydratation mais elles donnent des rendements plus faibles.

Avec l'acide oxalique anhydre on a obtenu uniquement des produits polymérisés. La méthode de déshydratation de BRUYLANTS (28) relative à la préparation des carbures styroléniques donne des rendements de l'ordre de 30 %. Elle consiste à opérer sous pression réduite (100 mm.) en présence de traces de H_2SO_4 concentré mais la présence de H_2SO_4 tend à polymériser le produit.

b) Nitrosochlorure du p-fluorostyrolène -

Le nitrosochlorure du styrolène décrit par TILDEN (29) et préparé par M.PERROT (5) et HOLBEIN(6) nous a inspiré le mode opératoire.

3 g de p-fluorostyrolène (0,025 mole) sont dissous dans 3 cm^3 de chloroforme. On les refroidit à -60°. Le mélange se trouble mais ne se prend pas en masse. 2 g de NOCl (0,031 mole) soit un excès de 20 % sont distillés dans le mélange. On maintient la température entre -50 et -70° pendant 7 heures. On obtient une masse brune et il n'y a plus de NOCl dans le mélange.

En fin de réaction on additionne 10 cm^3 d'alcool éthylique dans le mélange froid ce qui évite la formation d'une masse pâteuse, puis on insolubilise par 50 cm^3 de ligroïne. Il précipite un produit pulvérulent blanc. On filtre rapidement et lave avec un peu de ligroïne.

Nous recueillons 3,9 g de nitrosochlorure

Ce produit brut fond à F = 95-96°

Recristallisé dans l'alcool : F = 104 - 105° avec décomposition.

Re = 84,9 %

L'atome de fluor accroît le rendement en nitrosochlorure.

Avec le styrolène le rendement en nitrosochlorure est de 40 % (5).

Ce produit donne la réaction de BAMBERGER (30) caractéristique des oximes.

Analyse - calc pour C_8H_7ClFNO

N : 7,46 % Cl : 18,93 %

N (Kjeldahl après réduction préalable par HI)

subst : 58,5 mg 2,49 cm^3 H_2SO_4 0,I N N : 5,95 %

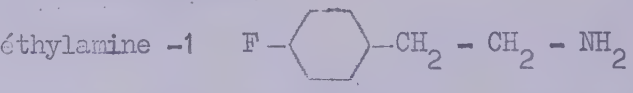
Le dosage d'azote est nettement déficient car il y a départ de N_2 pendant la réduction.

Cl (action de CH_3OH à chaud au bain-marie pendant 1 heure et potentiométri

subst : 21 mg 2,75 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ Cl : 18,5 %

Ce composé est instable et se décompose assez rapidement (24 heures).

c) Hydrogénation du nitrosochlorure

Formation de p-fluorophényl-2 éthylamine -1 

- En présence de nickel de Raney. L'hydrogénation sous-pression des nitrosochlorures a été étudiée par WODEY (7) et CABUT (18).

3 g de nitrosochlorure fraichement préparé (0,016 mole) sont mis en suspension dans 50 cm^3 de CH_3OH.

On les introduit dans la bombe à hydrogéner avec du nickel de Raney provenant de 5 g d'alliage, et 70 cm^3 de méthanol. Nous opérons sous une pression d'hydrogène de l'ordre de 50 Kg et nous chauffons 3 heures à 60°. La presque totalité de l'hydrogène est absorbée au bout d'une heure 30 Après acidification par quelques gouttes d'HCl concentré on distille le méthanol. On ajoute 50 cm^3 d'eau et 20 cm^3 d'éther pour séparer les parties salifiée et non salifiée.

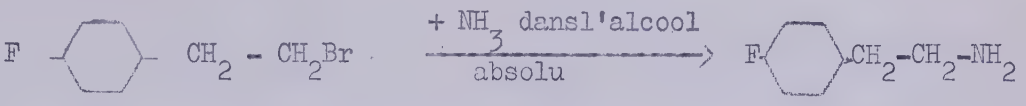
La partie non salifiée est très peu importante (350 mg d'un mélange brun). La partie salifiée évaporée au bain-marie donne 2,5 g de chlorhydrate de p-fluorophényl -2 éthylamine -1 (0,014 mole)

(rendement de l'hydrogénation = 87-90%)

Recristallisé dans HCl dilué F = 204 - 210° (déc)

(litt F = 206 - 208°)

Cette amine décrite dans la littérature était préparée par SUTER (31) suivant la réaction.



celle-ci a des propriétés sympathomimétiques.

Analyse - calc. pour $C_8H_{10}FN,HCl$

N : 7,97 % Cl : 20,20 %

N (Kjeldahl)

subst : 50,3 mg 2,64 cm^3 H_2SO_4 0,1N N : 7,34 %

Cl (potentiométrie)

subst : 61,7 mg 8,25 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ Cl : 18,98 %

Nous avons vérifié l'absence de groupement méthoxylé.

L'hydrogénation par l'aluminohydrure de Lithium nous a conduit au même résultat. WODEY (7) a étudié l'hydrogénation des nitrosochlorures par $LiAlH_4$.

3,8 g de nitrosochlorure (0,020 mole) sont mis en suspension dans 40 cm^3 d'éther anhydre. Dans un ballon de Tchorniak muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome et isolé de l'humidité de l'air par des colonnes à $CaCl_2$, on place 2,3 g d'aluminohydrure de Lithium (0,600 mole excès de 200 %) en suspension dans 100 cm^3 d'éther anhydre. L'addition du nitrosochlorure en suspension se fait goutte à goutte par l'ampoule à brome. La réaction est violente et à chaque addition il y a localement formation d'un solide blanc. On agite à la main de temps à autre. Quand tout le nitrosochlorure est introduit nous chauffons au bain-marie 2 heures à 40° pour terminer la réaction. On laisse refroidir le mélange puis additionne goutte à goutte quelques cm^3 d'eau afin d'éliminer l'excès d'aluminohydrure de Lithium. La réaction est violente et l'alumine formée précipite. On additionne ensuite un grand excès d'eau pour détruire le complexe. L'alumine est filtrée et lavée. On sépare les couches aqueuse et éthérée.

Dans la couche aqueuse nous dosons les chlorures qui proviennent du nitrosochlorure.

Volume = 250 cm^3

Dosage sur 5 cm^3 8,4 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$

Poids de chlorures = $\frac{8,4 \times 1,42 \times 250}{5}$ = 596 mg

Poids de chlore engagé = 3,8 x 18,93 = 719 mg

c'est-à-dire que 82,8% du nitrosochlorure auraient réagi.

La couche éthérée est agitée avec 100 cm^3 d'HCl dilué afin de faire passer l'amine à l'état de chlorhydrate dans la couche aqueuse.

On sépare ainsi les parties salifiée et non salifiée.

La couche éthérée après évaporation laisse 700 mg d'un résidu brun-noir.

La partie salifiée évaporée donne un chlorhydrate qui recristallisé dans HCl dilué fond à F = 197-201° avec décomposition.

Analyse :

N (Kjeldahl)

subst : 31 mg 1,79 cm^3 H_2SO_4 0, IN N : 8,08%

calc : 7,97%

Cl (potentiométrie)

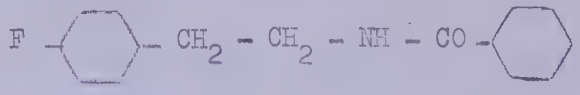
subst : 35,9 mg 4,9 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ Cl : 19,38%

calc : 20,20%

- Dérivé benzoylé

Nous avons utilisé la méthode de SCHOTTEN et BAUMANN (32) et obtenu des dérivés benzoylés identiques avec la p-fluorophényl -2 éthylamine -1 obtenue par les 2 voies précédentes. C'est un composé incolore.

cristallisé dans l'alcool F = 139-140°



Analyse - calc. pour $C_{15}H_{14}FNO$

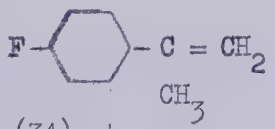
N : 5,76 %

subst : 135,7 mg 5,6 cm^3 H_2SO_4 0,IN N : 5,77 %

2°) p-fluoro - α -méthyl - styrolène

(p-fluorophényl-2 propène -1)

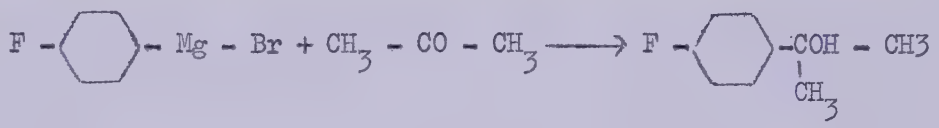
a) Préparation



Ce composé a été préparé par SEYMOUR (34) et nous avons suivi ses indications.

44g de p-fluorobromobenzène (0,25 mole) sont transformés en dérivé organomagnésien avec 6g de Mg dans 150 cm^3 d'éther anhydre. Le bromure de p-fluorophénylmagnésium est condensé avec 14,5g d'acétone (0,25 mole). La réaction est terminée par un chauffage d'une heure au bain-marie. On abandonne le mélange une nuit. Il y a prise en masse d'un complexe blanc.

On verse ce produit sur de la glace et traite par HCl,2N. On sépare la couche éthérée, la lave deux fois et la sèche sur du $CaCl_2$. Après distillation de l'éther, on distille sous vide le p-fluorophényl-diméthylcarbinol.



E_{95} = 136-142°

On recueille 22,7g de ce produit. Re = 59%

Il reste un résidu solide non identifié.

La déshydratation du carbinol commence déjà à se faire par distillation. On opère en présence de $KHSO_4$ (1g). On chauffe le mélange à reflux au bain de paraffine à 200° pendant 2 heures 30.

On sépare l'eau, sèche et distille le p-fluoro- α -méthyl-styrolène.

Nous recueillons 19,3g de produit.

E_{95} = 100-104° (litt: E_{95} = 97-101°)

Rendement de la déshydratation = 96%

Rendement de l'opération = 57% (litt: 55%)

b) Nitrosochlorure du p-fluoro-α - méthylstyrolène

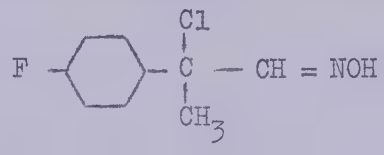
5g de p-fluoro-α-méthylstyrolène (0,036 mole) sont dissous dans 2 cm^3 de chloroforme. Ce mélange refroidi à -50° cristallise. On distille dans ce mélange 2,9g de NOCl (0,044 mole) soit un excès de 20%. On maintient la température en dessous de -45°, sinon le nitrosochlorure commence à se décomposer. Au bout de 6 heures de réaction on a une masse brune et pâteuse. Il ne reste presque plus de NOCl. 5 cm^3 d'alcool éthylique rendent le mélange blanc. Par addition de 40 cm^3 d'alcool éthylique on insolubilise à -50° 5g de produit pulvérulent incolore qu'on filtre rapidement.

Re = 69%

Brut, ce produit fond à F = 79-80° (Déc.)

cristallisé dans l'alcool F = 84-85°

La réaction de LIEBERMANN (33) est négative, par contre la réaction de BAMBERGER (30) nous indique le caractère oximique du produit obtenu.



Analyse - calc. pour C_9H_9ClFNO

N% 6,94%

Cl% 17,61%

N (Kjeldahl et Réduction préalable par HI)

subst : 66,6 mg 3,08 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 6,47 %

Cl (action de CH_3OH au bain-marie pendant une heure et dosage potentiométrique des chlorures)

subst : 67,1 mg $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ = 8,05 cm^3 Cl : 17,04%

c) Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure en présence de nickel de Raney -

Formation de p-fluorophényl 2 propylamine I

4,5g de nitrosochlorure (0,022 mole) sont mis en suspension dans 30 cm^3 de CH_3OH. On y additionne du nickel provenant de 5g d'alliage de Raney et 100 cm^3 de CH_3OH.

Le mode opératoire est le même que celui suivi pour la préparation des autres amines.

Partie non salifiée : 100 mg

Partie salifiée : 4g de chlorhydrate (0,021 mole) qu'on cristallise dans CCl_4 :

F = 153-154° (litt : F = 149-150°)

Rendement de l'hydrogénation : 95%

WESTON (35 et 36) a préparé ce composé par condensation d'allylamine avec le fluorobenzène.

Analyse - calc. pour $C_9H_{12}FN,HCl$

N : 7,38 %

Cl : 18,73%

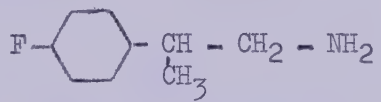
N (Kjeldahl)

subst : 70,9 mg 3,70 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 7,30%

Cl (Potentiométrie)

subst : 79,8 mg 10,55 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ Cl : 18,77%

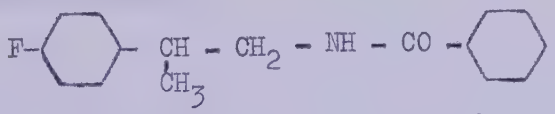
Par addition de NaOH 2N à la solution de chlorhydrate nous avons libéré l'amine. Nous l'avons extraite à l'éther, lavée et séchée. Après distillation de l'éther, nous avons obtenu par distillation sous vide la p-fluorophényl-2 propylamine -1.



E_{38} = 120-123° (litt : E_{22} = 105-106°)

C'est un composé d'odeur très désagréable.

Dérivé benzoylé -



cristallisé dans l'alcool il fond à F = 111-112°

Analyse : calc pour $C_{16}H_{16}FNO$

N : 5,44 %

N (Kjeldahl)

subst : 97,7mg 3,71 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 5,31%

Nous avons essayé d'obtenir des dérivés méthoxylés ou éthoxylés par action de CH_3OH ou C_2H_5OH ou des méthylate et éthylate de Na.

A froid l'action des alcools est faible. Il y a seulement départ d'une partie du chlore du nitrosochlorure sous forme d'HCl.

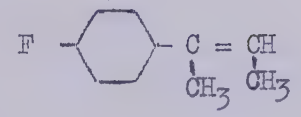
A chaud (60°) le chlore part sous forme d'HCl, mais simultanément il y a destruction partielle du nitrosochlorure. Nous versons la solution dans l'eau pour insolubiliser un produit. Nous n'obtenons que quelques gouttelettes d'huile que nous extrayons à l'éther. Cette solution évaporée, laisse une huile jaune où le dosage des groupements méthoxy. est nul. Il n'y a donc pas remplacement du chlore par OCH_3.

L'action du méthylate de Na donne des résultats analogues.

Nous avons hydrogéné cette huile. L'amine obtenue à l'état de chlorhydrate nous a donné le dérivé benzoylé de la p-fluorophényl-2 propylamine -1 déjà obtenu.

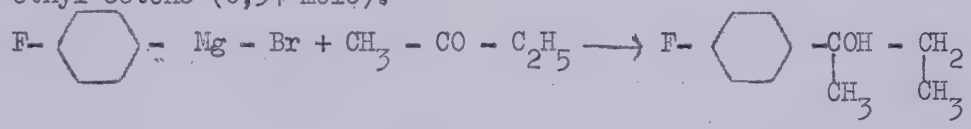
3°) p-fluoro- α - β -diméthylstyrolène

(p-fluorophényl-3 butène-2)



a) Préparation

57,75g de p-bromofluorobenzène (0,33 mole) sont transformés en dérivé de Grignard par 8g de magnésium (0,33 at-g) au sein de 200 cm^3 d'éther anhydre. Le bromure de p-fluorophénylmagnésium est condensé avec 24,5g de méthyl-éthyl-cétone (0,34 mole).



Le complexe obtenu versé sur de la glace est hydrolysé par de l'HCl 2N. La solution éthérée est lavée, et séchée sur du $CaCl_2$. On distille l'éther. Le méthyl-éthyl-p-fluorophénylcarbinol n'a pu être isolé car il commence à se déshydrater par distillation.

Nous distillons sur 1g de $KHSO_4$ sous 100-130 mm en chauffant au bain de paraffine à 180-200°. On recueille un mélange d'eau, d'un peu de carbinol et de p-fluoro- α - β -diméthylstyrolène.

Ce produit décanté, lavé et séché sur du $CaCl_2$ nous donne après distillation.

32,8g de p-fluoro- α - β -diméthylstyrolène.

E_{155} = 130-132° (Re = 66%)

Ce composé est un liquide incolore d'odeur styrolénique.

n_D^{20}: 1,510 d_{20}^{20}: 1,024

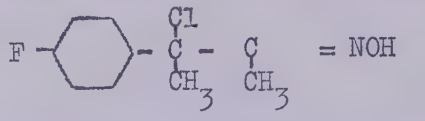
Rm tr : 43,80 calc : 44,30

Dosage double liaison- : 0,83 double liaison par mole.

b) Nitrosochlorure du p-fluoro- α - β -diméthylstyrolène

Dans une solution chloroformique de 4g de p-fluoro- α - β - diméthylstyrolène (0,021 mole) dans 1,5 cm^3 de $CHCl_3$ on fait distiller 2g de NOCl (0,031 mole). Au bout d'une heure de réaction il apparaît des flocons blancs dans la masse. La réaction semble entièrement terminée en 2 heures. Il y a prise en masse du mélange qui est teinté de brun.

L'addition de 3 cm^3 d'alcool éthylique donne un produit blanc à l'état pâteux. Le nitrosochlorure formé prend un aspect pulvérulent par addition de 50 cm^3 de ligroïne. On recueille après filtration 2,8g de produit.



Brut ce produit fond à F = 93-94° (déc)

Cristallisé dans l'alcool F = 106-107° (Re = 50 %)

Le rendement s'abaisse fortement avec l'augmentation de la température. A -20° il n'est plus que de 23%.

Ce produit donne la réaction de BAMBERGER, mais pas celle de LIEBERMANN. Il se présente donc sous la forme oximique.

Analyse : calc pour $C_{10}H_{11}ClFNO$

N : 6,49% Cl : 16,47%

N (HI, Kjeldahl)

subst : 105,5mg 3,85 cm^3 H_2SO_4 0,1N N : 5,10%

Le départ d'azote en N_2 lors de la réduction par HI rend difficile ce dosage.

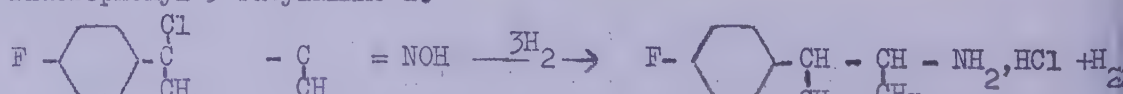
Cl (action de CH_3OH au bain-marie pendant une heure)
et potentiométrie.

subst : 77,5 mg $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$: 8,8 cm^3 Cl : 16,12%

c) Hydrogénation en présence de nickel de Raney du nitrosochlorure de l'α-β-diméthyl-p-fluorostyrolène

2g de nitrosochlorure sont mis en suspension dans 100 cm^3 de méthanol et hydrogénés sous une pression d'environ 50 Kg en présence de nickel provenant de 5g d'alliage de Raney. Nous maintenons le chauffage aux environs de 60° pendant 2 heures. La partie non salifiée pèse 200 mg et laisse cristalliser au bout de 8 jours un produit non identifié F = 73-75°.

Nous évaporons la partie salifiée où cristallise le chlorhydrate de p-fluorophényl-3 butylamine-2.



L'hydrogénation se fait avec un rendement de 87%

Recristallisé dans HCl dilué le chlorhydrate fond à F = 259-261°

Analyse : calc. pour $C_{10}H_{14}FN,HCl$

Cl : 17,44% N : 6,87%

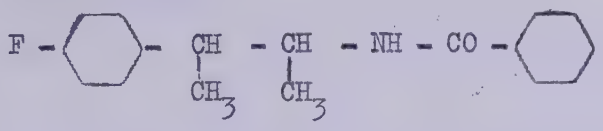
N (Kjeldahl)

subst : 86,6 mg 4,18 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 6,75%

Cl (Potentiométre)

subst : 74,6 mg 8,85 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ Cl : 16,84%

Dérivé benzoylé



Produit blanc cristallisé dans l'alcool :

F = 169-170°

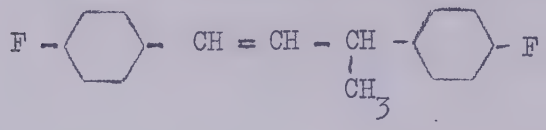
Analyse : calc $C_{17}H_{18}FNO$

N : 5,16%

N (Kjeldahl)

subst : 80,3 mg 2,96 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 5,16%

4°) bis- (p-fluorophényl)-1-3 butène -1



a) préparation

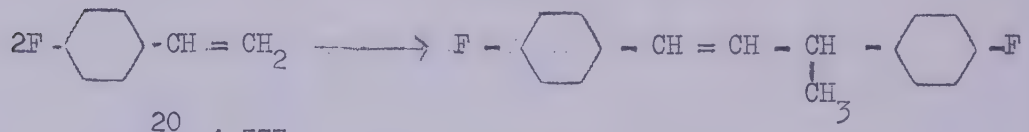
Lors de la préparation du p-fluorostyrolène, nous avons isolé en queue de distillation en quantité assez abondante un produit qui s'est avéré être un bis (p-fluorophényl)-1-3 butène-1.

En effet, nous recueillons une fraction de queue qui bout à E_{20} = 180-183°, après avoir distillé le p-fluorostyrolène.

Analyse de ce produit :

Masse moléculaire dans le C_6H_6 tr : M = 253,251.

calc pour $C_{16}H_{14}F_2$ M= 244



$n_D^{20} = 1,553$

$d_{20}^{20} = 1,135$

Rm : tr : 68,79 calc : 68,36

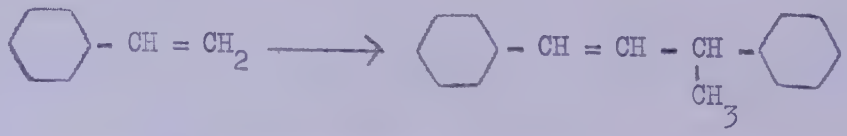
Ce composé fixe le brome à froid

Dosage des doubles liaisons par Mac ILHINEY (37)

tr : 0,97 et 0,90 double liaison/mole.

Parmi les différents dimères possibles du p-fluorostyrolène nous avons adopté la structure du bis (p-fluorophényl)-1-3 butène -1.

Cette structure correspond à celle indiquée par STOERMER (38) et RISI (39) pour le dimère du styrolène.

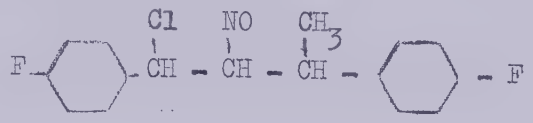


D'autre part, le p-bromostyrolène donne le di (p-bromophényl) 1-3 butène -1. Ceci a été étudié par GOERNER (40).

Le composé obtenu présente donc bien les caractéristiques du bis (p-fluorophényl) -1-3 butène -1.

b) Nitrosochlorure du bis (p-fluorophényl)-1-3 butène -1.

5g de bis (p-fluorophényl) -1-3 butène -1(0,020 mole) sont dissous dans 2cm^3 de $CHCl_3$ et refroidis à -50°. On distille dans ce mélange 1,577g de NOCl (0,024 mole) et maintient la température vers -40° où la fixation de NOCl est plus rapide. L'excès de chlorure de nitrosyle restant au bout de 6 heures est détruit par 1 cm^3 d'alcool éthylique. On a toujours une solution claire mais visqueuse. Par addition de 30 cm^3 de ligroïne il précipite un composé blanc qu'on filtre, lave à l'éther de pétrole et sèche Nous obtenons 1,9g de nitrosochlorure.



Brut ce produit fond à 146-147°.

Cristallisé dans l'alcool F = 149-150°

Re = 30%

C'est un composé stable qui donne la réaction de LIEBERMANN (33) et pas celle de BAMBERGER (30). Ce nitrosochlorure ne se décompose pas aussi rapidement. Ceci est sans doute dû à l'allongement de la chaîne hydrocarbonée.

Analyse : calc pour $C_{16}H_{14}ClF_2NO$

N : 4,52 % Cl : 11,47%

N (HI,Kjeldahl)

subst : 53,6 mg 1,75 cm^3 H_2SO_4 (0, IN) N : 4,57%

Cl (action de CH_3OH au bain-marie pendant 2 heures)

potentiométrie

subst : 41,9 mg 3,25 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ Cl : 11,01%

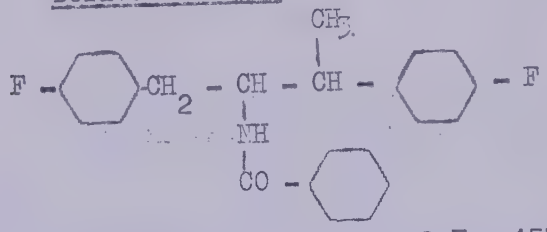
c) Hydrogénation du nitrosochlorure du bis (p-fluorophényl) 1-3 butène-1, en présence de nickel de Raney

1,4g de nitrosochlorure (0,004 mole) sont hydrogénés sous 50 Kg de pression à 70° pendant 3 heures en présence de nickel provenant de 5g d'alliage de Raney. Nous traitons le produit obtenu de la manière habituelle.

La partie non salifiée après évaporation de l'éther laisse cristalliser un peu de produit qui est du nitrosochlorure n'ayant pas réagi.

La partie salifiée cristallise, mais nous disposions d'assez peu de produit et nous avons isolé l'amine à l'état de dérivé benzoylé :

Dérivé benzoylé



Cristallisé dans l'alcool F = 157-159°

C'est le dérivé benzoylé de la bis(p-fluorophényl)-1-3 butylamine-2.

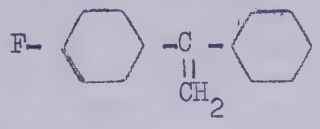
Analyse : calc pour $C_{23}H_{21}F_2NO$, N : 3,83 %

N (Kjeldahl)

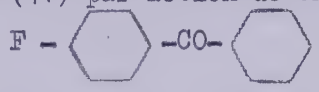
subst : 40 mg 1,1 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 3,85%

PRODUIT DU TYPE DU DIPHÉNYL-ÉTHYLÈNE

p-fluorophényl-1 phényl-1 éthylène.



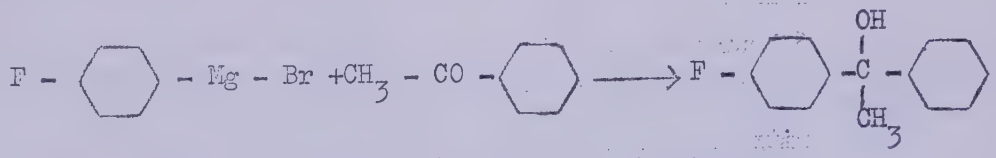
a) Préparation - Ce composé a déjà été préparé par BERGMANN et SZMUSZKOWICZ (41) par action de CH_3I sur la p-fluorophényl-phényl-cétone



Nous l'avons préparé par condensation d'acétophénone sur le bromure de p-fluorophénylmagnésium.

44 g de p-bromofluorobenzène (0,25 mole) sont transformés en dérivé de Grignard par 6g de Mg (0,25 at-g) au sein de 150 cm^3 d'éther anhydre.

29g d'acétophénone (0,24 mole) dissous dans 20 cm^3 d'éther, sont condensés avec le composé organomagnésien. L'addition se fait à froid, car la réaction est vive. Elle est terminée par un chauffage au bain-marie pendant 3/4 d'heure. Le mélange brun obtenu est versé sur de la glace et hydrolysé par HCl au 1/2 . La couche éthérée, lavée à l'eau, séchée sur du $CaCl_2$ est distillée. On obtient 34g de p-fluoro-phényl-phényl-méthyl-carbinol (0,16 mole). Re = 62%.

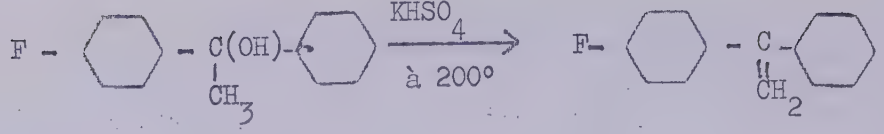


E_2 = 107-108° : liquide très visqueux, incolore.

Il y a un résidu de distillation assez important qui cristallise F = 150-160°.

La déshydratation de ce produit se fait par chauffage à reflux avec 2g de $KHSO_4$ pendant 2 heures. On chauffe au bain de paraffine à 200-210°. Après lavage et séchage du produit on distille sous pression réduite et obtient quantitativement le p-fluorophényl-1 phényl-1 éthylène : 30,5g (0,155 mole)

Re total de l'opération : 61%



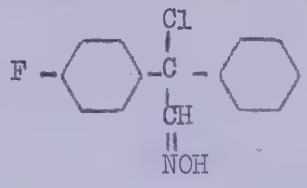
E_2 = 98-100° (litt : E_3 = 105-110°)

Ce produit possède une belle fluorescence bleue aux rayons ultra-violets.

b) Nitrosochlorure du p-fluorophényl-1 phényl -1 éthylène

Le nitrosochlorure du diphényléthylène a été préparé par M.R.PERROT (5) et WODEY (7). C'est un composé assez fragile et qui ne se forme bien qu'à basse température. Nous opérons donc dans des conditions voisines.

Nous distillons 4,130 g de NOCl (0,063 mole) dans une solution de 10,4 g de p-fluorophényl-1 phényl-1 éthylène. (0,052 mole) dans 9 cm^3 de $CHCl_3$, refroidie à -50 -60°. L'abaissement de la température favorise la formation de nitrosochlorure et en empêche la décomposition. Au bout de 6 heures de réaction on obtient une bouillie brune épaisse et dure. Quelques gouttes d'alcool éthylique détruisent l'excès de NOCl. On insolubilise le nitrosochlorure par addition de 60 cm^3 d'éther de pétrole en agitant vivement On obtient 8,15g d'un produit blanc pulvérulent lavé avec un peu de ligroïne sur le filtre.



F = 91-92° (déc) ; Re = 59%

Ce rendement s'abaisse à 30% en opérant à -40°.

Au bout de 24 heures ce produit donne une masse brune résineuse accompagnée de dégagement d'HCl.

Analyse : calc pour $C_{14}H_{11}ClFNO$

Cl : 13,47% N : 5,31%

N (HI - Kjeldahl)

subst : 27,9mg 1 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 5,01%

Cl (action CH_3OH - potentiométrie)

subst : 44,8 mg 4 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ Cl : 12,67%

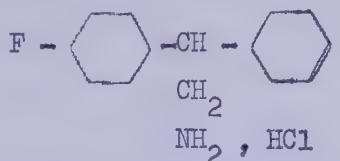
c) Essai d'obtention d'éther méthylique de la p-fluorophényl-1 phényl-1 aldoxime glycolique

Le nitrosochlorure se dissout dans l'alcool méthylique en libérant HCl : c'est d'ailleurs la méthode que nous utilisons pour doser le chlore du nitrosochlorure. En versant la solution méthylique dans l'eau nous n'insolubilisons pas d'éther méthylique comme dans des cas analogues avec des produits non substitués. L'huile brune obtenue et hydrogénée ne nous a pas conduit à des amines méthoxylées.

d) Hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney du nitrosochlorure précédent traité ou non par CH_3OH.

Les produits obtenus sont identiques et non méthoxylés. Ceci tend à prouver l'absence de formation d'éther méthylique par action de CH_3OH. Nous avons d'ailleurs vérifié l'absence de groupement méthoxylé en les dosant par la méthode de ZEISEL et VIEBÖCK (78)

2,3g de nitrosochlorure (0,087 mole), dissous dans 50 cm^3 de CH_3OH sont hydrogénés sous 40 Kg de pression en présence de nickel provenant de 5g d'alliage de Raney. La partie non salifiée pèse 0,7g. On cristallise 1,5g (0,059 mole) de produit dans la partie salifiée. C'est le chlorhydrate de la p-fluorophényl-2 phényl-2 éthylamine-1



Brut, il fond à F = 220-222° (déc). Re de l'hydrogénation = 68%

Analyse du produit brut :

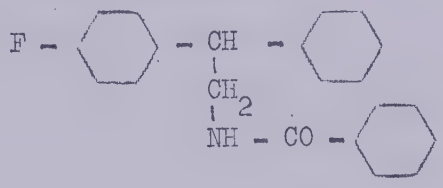
calc. pour $C_{14}H_{14}FN,HCl$

N : 5,56% ; Cl : 14,10%

N (Kjeldahl)
subst : 31,2 mg 1,21 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 5,42%
Cl (potentiomètre)
subst : 54,4mg 5,1 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ Cl : 13,3%

O-CH_3 (ZEISEL-VIEBÖCK) : traces

Dérivé benzoylé



Produit blanc qui, cristallisé dans l'alcool, fond à 184-185°
Analyse : calc. $C_{21}H_{18}FNO$, N : 4,38%

N (Kjeldahl)
subst : 85,6mg 2,42 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 3,95%

Dans aucun cas, on ne trouve de traces de OCH_3.

e) Réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$

La méthode est celle de réduction des nitrosochlorures par $LiAlH_4$, que nous avons déjà employée pour le nitrosochlorure du p-fluorostyrolène.

A 1g d'aluminohydrure de Lithium en suspension dans 50 cm^3 d'éther anhydre on ajoute 2,2g de nitrosochlorure (0,083 mole) dans 10 cm^3 d'éther anhydre. Un chauffage de 2 heures au bain-marie à 40° termine la réaction.

Re de l'hydrogénation = 80%

Nous isolons le chlorhydrate de la p-fluorophényl -2 phényl-2 éthylamine-1.

Recristallisé dans HCl dilué F = 239-240°

Analyse : calc pour $C_{14}H_{14}FN,HCl$, N : 5,56, Cl : 14,10

N (Kjeldahl)

subst : 25,9mg 1 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 5,40%

Cl (Potentiométrie)

subst : 21,2mg 2,1 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ Cl : 14,06%

Dérivé benzoylé

Cristallisé dans l'alcool F = 184-185°

Analyse. Calc.pour $C_{21}H_{18}FNO$, N : 4,38%

N (Kjeldahl)

subst : 23,5 mg 0,70 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 4,17%

Nous avons constaté aussi l'identité des produits obtenus par ces deux modes de réduction. Le produit obtenu par la 2ème méthode est pur directement.

CHAPITRE III

DÉRIVÉS AROMATIQUES TRIFLUORORÉTHYLÉS EN MÉTA D'UNE CHAINE LATÉRALE CONTENANT UNE LIAISON ÉTHYLÉNIQUE

1°) PRODUITS DE DÉPART

a) m-nitrotrifluorométhylbenzène.

On a suivi les indications de FINGER (42) et WEISS (I3) pour tous les produits conduisant au m-bromotrifluorométhylbenzène.

Nous préparons un mélange sulfo-nitrique contenant 360g d'H_2SO_4 concentré (3,7 moles) et 220g d'acide nitrique fumant (3,5 moles). Nous additionnons ceci goutte à goutte à 400g de trifluorométhylbenzène (2,74 moles) en agitant le mélange. La réaction est exothermique. On maintient la température autour de 40° pendant l'addition. La nitration est terminée par un chauffage de 2 heures au bain d'huile à 60°. Le mélange est alors versé sur de la glace et décanté; le produit lavé à l'eau, séché sur du $CaCl_2$, est distillé sous pression réduite.

On obtient 470g (2,46 moles) de $F_3C-C_6H_4-NO_2$ Re = 90%

E_{35} = 107-108° (litt : E_{39} = 109 - 110°)

b) m-aminotrifluorométhylbenzène (m-trifluorométhyl-aniline)

La réduction du groupement NO_2 est faite par de l'Etain en grenailles en milieu chlorhydrique.

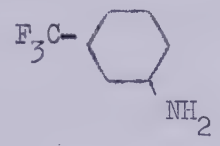
250g de m-nitrotrifluorométhylbenzène (2,6 moles) sont dissous dans 300 cm^3 d'alcool et mélangés avec 960 cm^3 d'HCl (d=I,I9) (4 moles). 240g de Sn (2 at-g) sont introduits petit à petit dans ce mélange. Il faut maintenir une bonne agitation pour obtenir une bonne réduction. Pendant l'opération la température est maintenue entre 40 et 60°.

Un chauffage à 70° pendant 2 heures met fin à la réaction. Après refroidissement on ajoute I500 cm^3 d'une solution de 620g de NaOH dans I500 cm^3 d'eau. L'hydroxyde d'étain précipite; l'amine est entraînée à la vapeur d'eau. L'alcool distille au début. On recueille ensuite le m-aminotrifluorométhylbenzène. On le lave à l'eau, le sèche sur du $CaCl_2$ et le distille sous pression réduite.

Nous obtenons 199g de produit.

E_{15} = 79-82° (litt: E_{19} = 83-85°)

Re = 94,5% (litt: Re = 92%)

Analyse : calc pour $C_7H_6F_3N$  N : 8,69%

N (Kjeldahl)

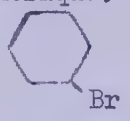
subst : 212,9mg 12,9cm3 H_2SO_4 (0,1N) N : 8,50%

c) m-bromo-trifluorométhylbenzène

Nous avons transformé le m-aminotrifluorométhylbenzène par réaction de SANDMEYER en m-bromotrifluorométhylbenzène. (43).

100g de m-aminotrifluorométhylbenzène sont versés dans 187cm^3 d'une solution d'HBr (azéotrope à 48%: E = 126°) et de 35cm^3 d'eau. On diazote par 43g de $NaNO_2$ dissous dans 78cm^3 d'eau en maintenant la température en dessous de 8°. La solution de bromure de diazonium obtenue est ajoutée par petites portions à une solution complexe de bromure ouivreux préparé ainsi :
32,5g de $CuSO_4$, 10g de Cu en tournures, 77g de NaBr, 15g de H_2SO_4 concentré et 500 cm^3 d'eau sont chauffés 4 heures à reflux et additionnés ensuite de 80 cm^3 d'HBr (azéotrope).

On entraîne déjà le m-bromotrifluorométhylbenzène à la vapeur, pendant que se fait l'addition du sel de diazonium.
Le dégagement d'azote est abondant et le produit est entraîné assez rapidement. On le décante, le lave 2 fois avec 10 cm^3 d'H_2SO_4 concentré, puis à l'eau, et le neutralise par Na_2CO_3. On le sèche sur du $CaCl_2$ et le distille sous la pression atmosphérique.

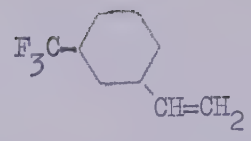
On recueille 117g de 

E = 154-156° (litt E = 154-156°)

Re = 84% (litt : 80-82%)

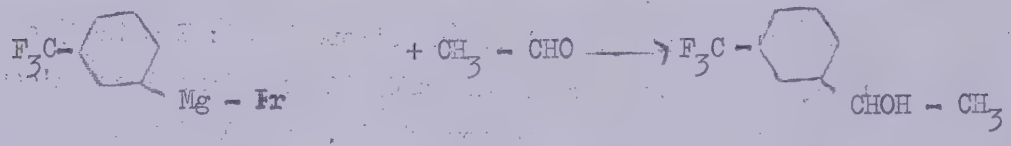
2°) PRODUITS DE TYPE STYROLÉNIQUE

1) m-trifluorométhylstyrolène
(m-trifluorométhylphéthylène)



a) Préparation - Nous opérons par condensation du bromure de m-trifluorométhylphénylmagnésium sur l'acétaldéhyde. Cette méthode est préconisée par MARVEL (44), a fait l'objet de brevet de RENOLL (45) et a été légèrement modifiée par BACHMANN (IO).

Nous transformons 110g de m-bromotrifluorométhylbenzène (0,5 mole) en dérivé de Grignard, par 12g de Mg (0,5 at-g) au sein de 300 cm^3 d'éther anhydre. Ce dérivé se fait assez facilement, mais la réaction n'est cependant pas violente et n'a pas besoin d'être modérée. Ce composé, est condensé avec 25g d'acétaldéhyde (léger excès)



On achève la réaction par un chauffage de 3/4 d'heure au bain-marie. Le mélange versé sur de la glace est hydrolysé par HCl au I/2 puis décanté, lavé et séché sur du $CaCl_2$. L'éther est distillé sous la pression atmosphérique, puis le m-trifluorométhylphényl-méthyl-carbinol sous pression réduite.

On obtient 77g E_{20} = 107-108° (litt : E_{17}=100-102°)

Re = 81 % (litt : 83 % - 79 %)

La déshydratation du carbinol conduit au m-trifluorométhyl-styrolène.

77g de carbinol sont déshydratés en présence de 2g de $KHSO_4$ par action combinée de la chaleur et de la pression. On opère sous 130-140mm et en chauffant au bain de paraffine à 180-200°.

Il distille un mélange d'eau, de m-trifluorométhylstyrolène et de carbinol. Le produit obtenu est décanté, lavé et séché sur du $CaCl_2$.

On obtient 28,3g de composé.

Re de la déshydratation 65 % (litt : 60 %)

E_{50} = 75-77° (litt : E_{40} = 70-71°)

En queue de distillation on recueille un produit qui doit-être polymérisé : E_{18} = 147-155°.

Nous avons aussi déshydraté le carbinol suivant BACHMANN, en présence d'hydroquinone et de P_4O_{10}. Cette méthode nous a permis d'améliorer légèrement le rendement; elle empêche la polymérisation, mais carbonise une bonne quantité de matière.

b) Action du chlorure de nitrosyle sur le m-trifluorométhyl-styrolène.

Avec ce composé nous n'avons pas isolé de nitrosochlorure bien que nous ayons employé des modes opératoires différents. Cependant le chlorure de nitrosyle réagit dans certaines conditions.

1) En opérant à basse température (-30°-60°)

le chlorure de nitrosyle ne réagit pas et pratiquement pas avant -10°.

1,386g de m-trifluorométhylstyrolène (0,080 mole), 0,574g NOCl (0,087 mole) et $1cm^3$ de $CHCl_3$ sont introduits en ampoule dans un tube scellé sous vide pour permettre l'analyse des gaz. Les ampoules sont brisées après avoir été refroidies à -50°. Au bout de 9 heures entre -40° et -60° le mélange n'a pas évolué. En maintenant le mélange à -50° nous analysons les gaz éventuellement formés. Il y a $1cm^3$ de gaz soluble dans la NaOH 40 %, constitué par la vapeur du NOCl à -50°.

Entre -30° et -60° nous avons essayé de précipiter un nitrosochlorure mais on n'obtient aucun résultat positif.

Le tube précédent a été refermé et nous avons laissé la température remonter doucement à la température ordinaire. On note vers -10° un commencement de réaction. Il y a un dégagement gazeux qui s'accélère tandis que l'atmosphère de chlorure de nitrosyle du tube disparaît

et que la masse s'échauffe et donne un liquide jaune visqueux.

Nous avons donc été amené à étudier cette réaction au voisinage de la température ordinaire.

2) Réaction à température ordinaire.

A température ordinaire, il y a réaction du chlorure de nitrosyle mais celle-ci est fortement exothermique et il faut donc la modérer en refroidissant par un bain d'eau froide par exemple.

En faisant distiller du chlorure de nitrosyle dans le m-trifluorométhylstyrolène à -10° et en abandonnant à la température ambiante on note un dégagement gazeux. La masse s'échauffe d'où la nécessité de refroidir. Après une demi-heure de réaction il y a apparition de quelques flocons blancs et le liquide jaunit. Le NOCl réagit à peu près entièrement et au bout d'une heure la réaction est terminée.

Nous avons réuni des résultats d'analyse des gaz dans le tableau A.

On constate que la fixation de NOCl par le liquide est plus importante en maintenant le mélange réactionnel entre 0° et 10°. La formation de NO diminue en même temps.

Le produit solide formé en très petite quantité fond à F = 107-108° avec décomposition. Ce produit a une teneur en azote de 10,39 %. Nous avons pensé à une structure de composé dinitré (N=10,60%) mais nous n'avons pu obtenir celui-ci par action de N_2O_4 sur le m-trifluorométhylstyrolène. Le peroxyde s'additionne effectivement sur le produit mais nous n'obtenons pas de composé solide.

Distillation des produits de réaction

Ier essai - Nous avons réuni les distillats de plusieurs opérations et obtenu 2 fractions.

1) E_{10} = 105-130° : 6g

liquide jaune clair d'odeur douceatre.

POIDS NOCl en g	POIDS $F_3C-C_6H_4-CH=CH_2$ en g	Composition centésimale des gaz			Bilan de l'azote				$V_{(0,760)}$ des gaz formés cm^3	R = mole NOCl / mole carbure	Conditions de L'essai
		% NOCl	% NO	% N_2	% N engagé en NOCL gaz	% N engagé ↓ NO	% N engagé ↓ N_2	% N fixé ou NOCl dissous			
0,574	1,386	4,4	38,2	57,4	1,2	10,9	32,9	55	56,4	1	$1cm^3 CHCl_3$ refroidi entre 0 et 10°
0,980	2,5	8	21,8	70,2	3,9	9,3	60	26,8	144	1	Sans modérer la réaction et sans solvant
1,733	3,3	17,46	38,74	43,80	7,55	16,79	37,91	37,75	256,6	1,33	"
2,148	4,2	12,96	18,75	68,29	4,79	6,93	50,55	37,73	272	1,33	"
3,914	5	23,9	11,9	64,2	6,69	3,32	35,9	55,09	375	2	Sans solvant et refroidi à 0°
3,988	5	23,33	31,66	45,01	8,87	12,03	34,25	44,85	519	2	Sans solvant et sans refroidir.

TABLEAU A

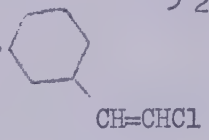
Analyse :

N (HI-Kjeldahl)

subst : 245,8mg 1,6 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 0,91 %

Cl (Na_2O_2 ; potentiométrie)

subst : 42,3mg 6,05cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ Cl: 20,30 %

calc pour :  $C_9H_6Cl\,F_3$ Cl: 17,19 %

Ce composé se formerait en perdant HCl, lors de la distillation du composé dichloré.

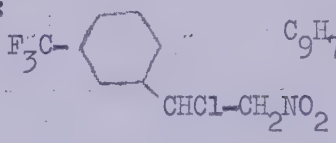
2) E_{10} = 135-137° : 2,5g

liquide jaune orangé très épais.

Analyse :

N (HI-Kjeldahl)

subst : 142,1mg 4,28cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 4,21 %

calc pour :  $C_9H_7ClF_3\,NO_2$ Cl: 14 %

N : 5,52 %

2ème essai -

I E_9 = 90-110° Cl: 18,20 %

2 E_9 = 110-115° Cl: 19,89 %

3 E_9 = 130-140° N : 4,77 %

Cl: 12,14 %

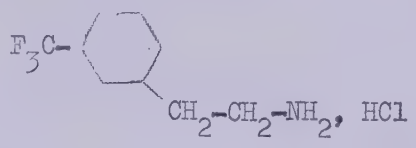
c) Hydrogénation catalytique de la fraction riche en azote.

On hydrogène 2,5g de produit azoté (4,2%) sous 50Kg de pression à 60° pendant 3 heures.

La partie non salifiée brun-noir est résineuse après évaporation de l'éther et pèse 1,3g.

De la partie salifiée on extrait un composé qui fond à 205-210° avec décomposition. C'est le chlorhydrate de la m-trifluorométhylphényl - 2 éthylamine - I.

Disposant de peu de produit nous l'avons analysé brut, souillé par un peu de $NiCl_2$, puis transformé en dérivé benzoylé.

Analyse : cacl pour 

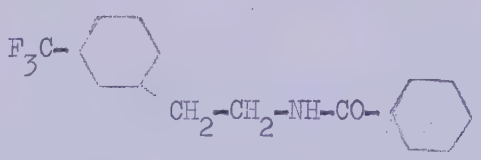
$C_9H_{10}F_3N,HCl$ N : 6,20 % Cl : 15,74 %

N (Kjeldehl)

subst : 67,1mg 2,8 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 5,84 %

Cl (potentiométrie)

subst : 29,2mg 4 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ Cl : 19,45 %

Dérivé benzoylé 

F = 258-260°

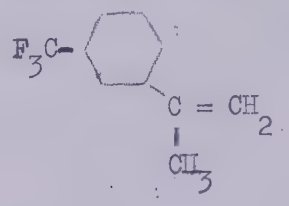
Analyse : calc pour $C_{16}H_{14}F_3NO$ N = 4,77 %

N (Kjeldahl)

subst : 29,4mg 0,96 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 4,57 %

2) α -Méthyl-m-trifluorométhylstyrolène.

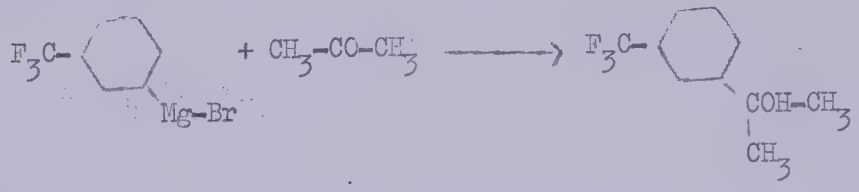
(m-trifluorométhylphényl - 2 propène - I)



a) Préparation.

Ce composé a été préparé suivant les indications de BACHMANN et LEWIS (IO).

On additionne 67,5g (0,3 mole) de m-bromotrifluorométhyl-benzène à 7,3g de Mg. (0,3 at-g) dans 175cm^3 d'éther anhydre.



On condense avec 17,4g (0,3 mole) d'acétone. Le produit de la réaction est versé sur de la glace, hydrolysé par HCl, décanté, lavé et séché sur du $CaCl_2$. On évapore l'éther puis distille le résidu sous pression réduite.

Nous obtenons 48g de diméthyl-m-trifluorométhylphényl-carbinol. Re = 78 %

E_{10} = 88-92° (litt E_{10} = 91°5)

Nous déshydratons 48g de carbinol avec 2,4g de $KHSO_4$ en chauffant à reflux 2 heures au bain de paraffine à 175-190°. On recueille 44g d'α-méthyl-m-trifluorométhylstyrolène après lavage, séchage et distillation. Re total de l'opération = 79 %

E_{40} = 85-90° (litt : E_{40} = 83-84°)

n_D^{20} = 1,4627 (litt : 1,4625)

b) Action du chlorure de nitrosyle sur l'α -méthyl-m-trifluorométhylstyrolène.

Dans 5g d'α -méthyl-m-trifluorométhylstyrolène (0,026 mole) refroidis à -20°, on distille 2,426g de NOCl (0,037 mole). On note rapidement un dégagement gazeux, signe d'une réaction qui ne se fait pas à température plus basse. Des essais entre -30° et -60° n'ont donné lieu à aucune réaction. A -20° la solution brunit et se trouble; après 6 heures de contact la réaction s'arrête. Nous essayons de précipiter un nitrosochlorure mais sans résultat.

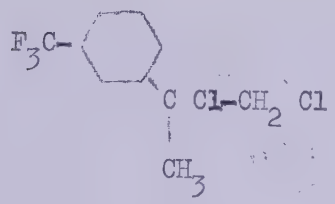
Nous avons distillé le produit obtenu et avons recueilli les fractions suivantes :

1) E_{10} = 73-78° (traces de Cl)

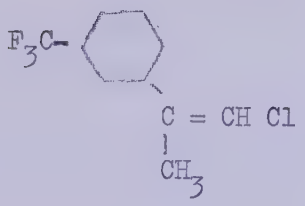
Ce serait le composé de départ n'ayant pas réagi.

2) E_{10} = 105-110° N : 0,55 %

Cl : 12,49 %

calc pour  $C_{10}H_9Cl_2F_3$

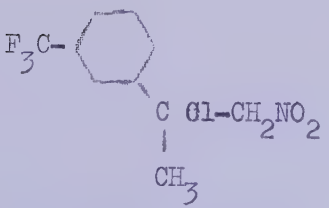
Cl : 27,62 %

et pour  $C_{10}H_8Cl\,F_3$

Cl : 16,09 %

3) E_2 = 116-120° Cl : 9,42 %

N : 3,62 %

calc pour  $C_{10}H_9Cl\,F_3\,NO_2$

Cl : 12,27 %

N : 5,23 %

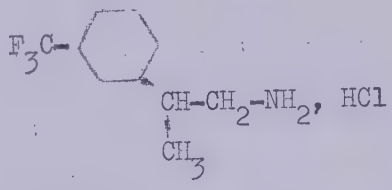
Ces différentes fractions sont constituées de mélanges et la dernière est assez riche en azote. Nous l'avons hydrogénée en vue d'obtenir une amine.

c) Hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney afin d'obtenir la m-trifluorométhylphényl - 2 propylamine - I.

5g de la fraction n°3 titrant 3,6 % d'azote sont hydrogénés en présence de nickel provenant de 5g d'alliage de Raney dans 55cm^3 de CH_3OH sous 25kg de pression.

La partie non salifiée constitue la moitié du produit obtenu.

Dans la partie salifiée après évaporation et cristallisation dans HCl dilué nous obtenons le chlorhydrate de m-trifluorométhyl-phényl - 2 propylamine - I.



F = 164-165°

Analyse : calc pour $C_{10}H_{12}F_3N$, HCl

N : 5,84 % Cl : 14,82 %

N (Kjeldahl)

subst : 31,2mg 1,22 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 5,47 %

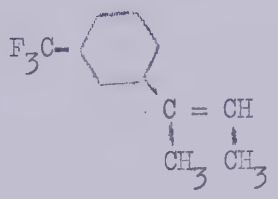
Cl (potentiométrie)

subst : 32,5mg 3,5 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ Cl : 15,29 %

Nous n'avons pu obtenir le dérivé benzoylé cristallisé.

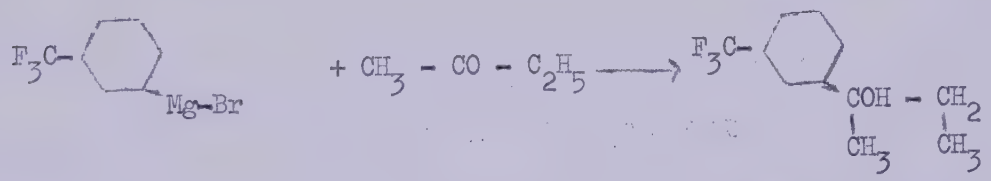
3) α - β -Diméthyl-m-trifluorométhylstyrolène

(m-trifluorométhylphényl - 2 butène - 2)



a) Préparation.

67,5g de m-bromotrifluorométhylbenzène (0,3 mole) sont transformés en dérivé de Grignard par 7,3g de Mg. (0,3 at-g) au sein de 200cm^3 d'éther anhydre, et sont condensés avec 33g de $CH_3-CO-C_2H_5$.



On recueille après traitement 53,8g de m-trifluorométhyl-phényl-méthyl-éthyl-carbinol. E_8 = 94-95° ; Re = 77-82 %.

d_{17}^{17} = 1,196 n_D^{17} = 1,623

Rm tr : 50,13 calc : 50,77

La déshydratation de ce composé (50,5g) se fait avec 2g de $KHSO_4$ en chauffant au bain de paraffine à 185-195° à reflux pendant 2 heures. Après lavage, séchage et distillation, on obtient 42,6g d'α - β -diméthyl-m-trifluorométhylstyrolène ; E_8 = 75-78°

Re de la déshydratation = 90 %

Re total de l'opération = 70 %

Dosage des doubles liaisons par Mac ILHINEY : 0,72 / mole

n_D^{20} = 1,470 d_{20}^{20} = 1,165

Rm tr : 47,94 calc : 48,77

b) Action du chlorure de nitrosyle sur l'α - β -diméthyl-m-trifluorométhylstyrolène.

A basse température (-30° à -60°), même après un long contact il n'y a pas de réaction. Par contre vers -20° on note une réaction qui, si elle n'est pas modérée, devient violente car elle est très exothermique. Aussi nous refroidissons les réactifs dans un mélange de glace et de sel. On note un dégagement gazeux et on obtient un magna visqueux vert. Pour avoir des indications sur l'orientation de la réaction nous avons analysé les gaz en opérant en tube scellé sous vide après avoir introduit les réactifs en ampoule.

1,771g NOCl (0,027 mole)

5,203g $F_3C-C_6H_3(C(CH_3)=CH(CH_3))$ (0,026 mole)

Composition centésimale des gaz :

6,7 % NOCl - 7,21 % NO - 86,09 % N_2

$V_{(0,760)} = 148,3cm^3$ de gaz formés

Bilan de l'azote :

1,63 % de l'N engagé est resté en NOCl gaz

1,76 % a donné NO

42,55 % a donné N_2

54,04 % serait fixé par le liquide. Brut le liquide obtenu titre 3,07 % d'azote.

Distillation des produits obtenus.

13g de produits obtenus sont distillés :

Nous recueillons 3 fractions.

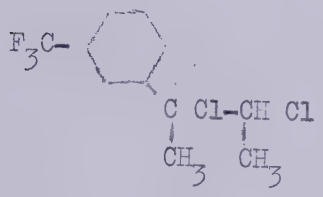
1 - E_{10} = 78-85° : 4,5g

2 - E_2 = 90-110° : 5,5g

3 - E_2 = 110-130° : 3g

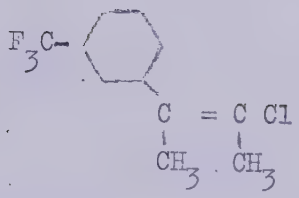
La première fraction est constituée par du produit de départ (E_8=75-78°) et n'est pas chlorée.

La deuxième contient 16,20 % de chlore ; or les composés chlorés susceptibles de se former sont :



calc pour $C_{11}H_{11}Cl_2F_3$

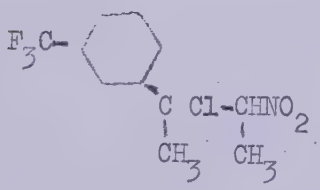
Cl : 26,19 %



calc pour $C_{11}H_{10}ClF_3$

Cl : 15,13 %

La troisième fraction contient 4,05 % d'azote et 13,65 % de chlore.
Le composé chloronitré susceptible de se former serait :



calc pour $C_{11}H_{11}ClF_3NO_2$

N = 4,97 %

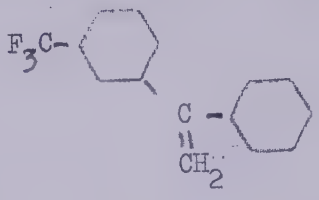
Cl = 12,61 %

Nous sommes donc en présence de mélanges. Nous avons hydrogéné la fraction N°3, mais sans obtenir l'amine attendue, ni même son dérivé benzoylé.

PRODUIT DU TYPE DU DIPHENYLETHYLENE

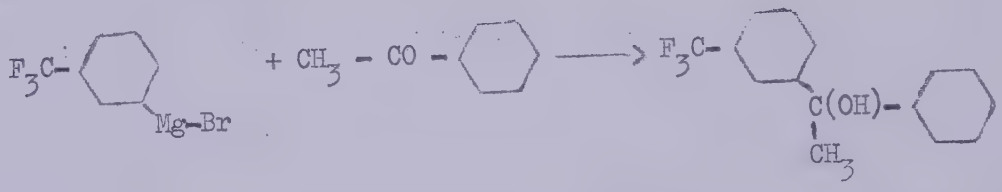
m-trifluorométhylphényl - I phényl - I éthylène

a) Préparation.



Ce composé a été préparé par MARKARIAN (46) et nous avons suivi ses indications.

A 7,3g de Mg (0,3 at-g) on additionne 67,5g de m-bromo-trifluorométhylbenzène au sein de 200 cm^3 d'éther anhydre. Puis nous condensons le magnésium obtenu avec 32g d'acétophénone (0,26 mole) dissous dans 20cm^3 d'éther.



On termine la réaction par un chauffage de 3/4 d'heure au bain-marie. On verse sur de la glace et hydrolyse par HCl 2N.
On lave le produit, le sèche et le distille.

On distille sous pression réduite et recueille 67,4g d'un produit très épais. n_D^{20} = 1,5225, Re = 84 %.

E_1 = 123°.

La déshydratation du m-trifluorométhyl-phényl-méthyl-carbinol (67) se fait en présence de 1,5g de $KHSO_4$ en chauffant à reflux au bain de paraffine pendant une heure et demie. On laisse refroidir, décante le liquide, le lave deux fois avec de l'eau, le sèche et le distille sous pression réduite. On obtient 49g de m-trifluorométhyl-phényl - I phényl - I éthylène.

Re total de l'opération = 66 %

$E_{1,5}$ = 86-88° (litt E_1 = 82-85°).

b) Action du chlorure de nitrosyle sur le m-trifluorométhyl-phényl - I phényl - I éthylène.

Nous avons opéré à des températures assez basses (-40,-60°) en espérant obtenir un nitrosochlorure. Il n'y a pas d'addition du chlorure de nitrosyle à cette température et les réactifs restent inchangés.

Par contre si nous laissons remonter la température des réactifs nous notons un début de réaction vers -30°.

8,838g de m-trifluorométhylphényl - I phényl-I éthylène (0,035 mole) et 3,154g de NOCl (0,048 mole) introduits en ampoule en tube scellé sous vide, sont maintenus 6 heures à -50°. Il s'est formé 40,7cm^3 de gaz dont 16,6 % sont constitués par NOCl, 36,1 par NO et 47,3 par N_2. Ces gaz représentent 5,53 % du NOCl de départ. Il n'y a pour ainsi dire pas de réaction. En scellant à nouveau ce tube et laissant la température remonter, on note vers -20° une réaction qu'il faut ralentir pour qu'elle ne s'emballe pas.

2,595g de NOCl (0,039 mole) et 6,768g de m-trifluorométhyl-phényl - I phényl - I éthylène. (0,027 mole) sont mis en réaction dans un tube scellé sous vide. On les refroidit à -50°, puis on laisse remonter doucement le mélange à la température ordinaire en modérant cependant la réaction par un bain d'eau. En fin d'opération on a une atmosphère presque incolore et un liquide jaune épais troublé par quelques gouttelettes en suspension. Nous avons obtenu les résultats analytiques consignés dans le tableau B. Les gaz sont essentiellement formés par N_2 et c'est en ralentissant la réaction entre 0° et 10° qu'il y a le plus d'azote fixé par le liquide (37,4 %).

Nous avons distillé les produits obtenus et recueilli 2 fractions.

1) - E_7 = 127-130° ; cette fraction ne contient que des traces de chlore et pas d'azote. Ce doit-être du produit de départ inchangé.

2) - E_7 = 130-140° ; cette deuxième fraction riche en azote (3,53 %) contient une bonne proportion de composé nitré, soit :

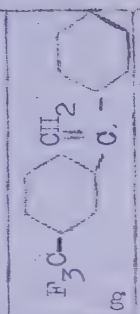
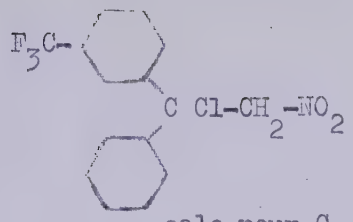
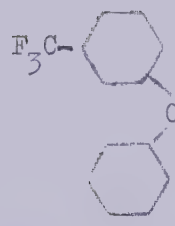
POIDS NOCl en g	 g	Composition centésimale des gaz			Bilan de l'azote				$V_{(0,760)}$ des gaz formés cm^3	R	Conditions de l'essai
		% NOCl	% NO	% N_2	% N engagé en NOCl gaz	% N engagé ↓ NO	% N engagé ↓ N_2	% N fixé ou NOCl dissous			
1,562	5	6,9	34,42	58,68	3,27	16,13	54,8	25,8	250	1	Sans solvant et sans refroidir
1,819	6,635	2,55	24,08	73,37	1,08	10,06	61,3	27,56	260	1	Sans refroidir et sans solvant
3,154	8,838	16,6	36,1	47,3	0,62	1,36	3,55	94,47	40,7	1,33	-50° sans solvant
2,595	6,768	6,94	16,66	76,4	2,46	5,89	54,21	37,4	315	1,33	A température ambiante et en refroidissant.

TABLEAU B



calc pour $C_{15}H_{11}ClF_3NO_2$ Cl = 10,7 % N = 4,24 %

ou plutôt  $C_{15}H_{10}F_3NO_2$ N = 4,77 %

En effet cette fraction ne contient que 1,69 % de chlore.

c) Hydrogénation de la fraction azotée précédente.

Nous hydrogénons la dernière fraction qui contient du produit azoté en présence de nickel de Raney sous 40 kg de pression et à 50°. Les produits obtenus traités de la façon habituelle nous donnent une partie non salifiée assez importante que nous distillons.

Nous y recueillons un liquide : E_2 = 90-92°.

n_D^{21} = 1,519.

Ce serait du m-trifluorométhylphényl - I phényl - I éthane (litt : E_1 = 76-77° n_D^{20} = 1,514) obtenu par hydrogénation du composé non saturé.

De la partie salifiée nous extrayons un produit qui cristallise. C'est le chlorhydrate de la m-trifluorométhylphényl - 2 phényl - 2 éthylamine - I.

F = 195-198° (déc)

Analyse : calc pour

$C_{15}H_{14}F_3N,HCl$ Cl : 11,77 % N : 4,64 %

N (Kjeldahl)

subst : 69mg 2,02 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 4,09 %

Cl (potentiométrie)

subst : 50,9mg 4,45 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ Cl : 12,41 %

Chapitre 4ème

DÉRIVÉS AROMATIQUES A CHAINE LATÉRALE ÉTHYLÉNIQUE ,

TRIFLUOROMÉTYLES EN γ DE LA DOUBLE LIAISON

I) PRODUITS DE DÉPART

a) Trifluoracétophénone

$CO - CF_3$

Ce composé a été obtenu par condensation du chlorure de trifluoracétyle sur le benzène par réaction de FRIEDEL et CRAFTS suivant les indications de SIMONS (11,15) et COHEN (14). La préparation du chlorure de trifluoracétyle à partir d'acide trifluoracétique pur dont nous disposions était décrite par SAUNDERS (47).

Une autre voie possible pour atteindre ce composé a été signalée par JONES (49) et MAC BEE (48). Elle consiste à préparer le trifluoracétonitrile et à le condenser avec des organomagnésiens. La première méthode était plus facile d'accès.

Appareil : Nous avons employé l'appareillage suivant qui nous a donné satisfaction (voir fig.2)

Un ballon de 500 cm^3 muni d'une ampoule à brome pour introduire CF_3-CO_2H et d'un tube à dégagement est relié à une fiole de garde. Le tube terminé par une ouverture évasée arrive dans un ballon à plusieurs tubulures latérales. Ceci évitera que le chlorure d'aluminium ou le complexe formé ne bouche l'appareil. Ce ballon est muni d'un agitateur avec soupape à mercure. Un thermomètre plonge aussi dans la masse. Un réfrigérant de type HOPKINS contenant un puits à neige carbonique permet de condenser CF_3-COCl. Les gaz dégagés (HCl) sont entrainés par un courant d'air séché par passage sur une colonne à F_4O_{10}. L'appareil est isolé de l'humidité par des colonne à $CaCl_2$. Dans une première opération nous avons vérifié qu'il n'y avait pas de CF_3-COCl entraîné en plaçant un condenseur dans un vase de DEWAR.

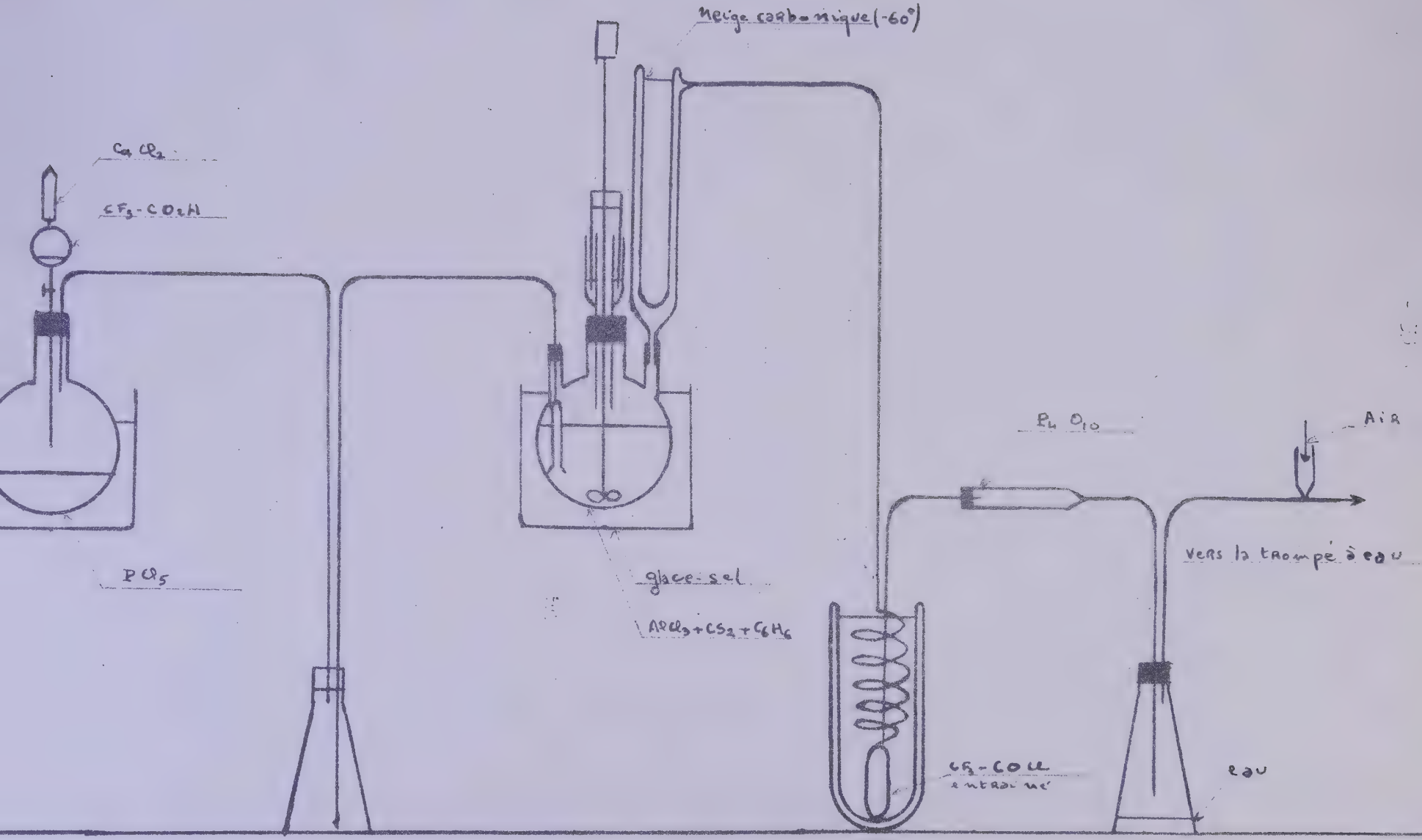

neige carbonique (-60°)
$Ca Cl_2$
CF_3-CO_2H
P_4O_{10}
Air
P_2O_5
glace-sel
$AlCl_3+CS_2+C_6H_6$
vers la trompe à eau
CS_2-COLL
entrainé
eau

Fig. II

Mode opératoire

Nous avons opéré de la façon suivante. La production de chlorure de trifluoracétyle est faite dans un ballon de 500 cm^3 contenant 78g de PCl_5 (0,37 mole). Par une ampoule à brome on introduit 28g de CF_3-CO_2H très lentement de façon que la vitesse de dégagement du chlorure de trifluoracétyle formé (E = -27°) permette la condensation totale de celui-ci dans le ballon à réaction.

$$CF_3-CO_2H + PCl_5 \longrightarrow CF_3-COCl + HCl + POCl_3$$

Il faut agiter de temps en temps à la main la masse de PCl_5 pour favoriser le contact. En fin d'opération l'oxychlorure de phosphore formé homogénéise le mélange et régularise le débit de CF_3-COCl. Il est bon de chauffer légèrement pour accroitre le débit en fin de réaction.

Aussitôt produit ce gaz arrive dans le ballon à réaction et barbote dans une suspension de 53,2g d'$AlCl_3$ (0,4 mole) et de 31,2g de C_6H_6 dans 120 cm^3 de CS_2. Cette suspension est maintenue entre -10° et 0° (par un bain glace-sel à -15° - 20°). L'agitation doit-être énergique. L'arrivée du chlorure de trifluoracétyle doit se faire lentement et régulièrement de façon à ne pas trop élever la température ($t° < 10°$) du mélange réactionnel et de façon que ce chlorure soit entièrement condensé par le réfrigérant à neige carbonique. Si la température croît elle favorise la formation de matières résineuses noires. Il faut 6 heures pour additionner complètement le chlorure de trifluoracétyle.

L'acide chlorhydrique formé est entraîné tandis que le chlorure de trifluoracétyle formé reflue jusqu'à réaction totale.

$$CF_3-COCl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} \bigcirc\!\!\!\!\bigcirc - CO - CF_3 + HCl$$

Celle-ci est assez lente et l'agitation du mélange doit-être poursuivie pendant 2 heures pour que tout le CF_3-COCl soit fixé.

La masse du ballon à réaction est enfin versée sur un mélange de glace et d'HCl en agitant vigoureusement. La trifluoracétophénone ainsi formée est alors extraite à l'éther. Trois extractions successives sont nécessaires. La solution éthérée rouge est séchée sur du $CaCl_2$, puis distillée. Après distillation de l'éther on recueille sous pression réduite 20,3g de produit. Re = 47% (litt : 43%)

$E_{38} = 65\text{-}66°$ (litt : $E_{37} = 66\text{-}67°$)

C'est un composé incolore d'odeur peu agréable.

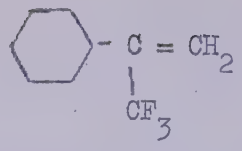
$n_D^{18} = 1,4535$, $d = 1,276$ litt : $n_D^{20} = 1,4588$, $d = 1,279$

Rm : tr : 36,89 , calc. : 35,34.

2) PRODUIT DE TYPE STYROLÉNIQUE

9 -trifluorométhylstyrolène

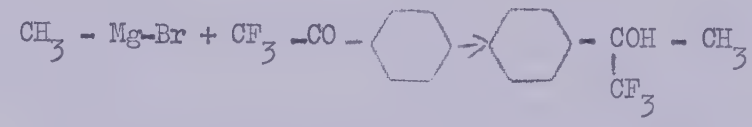
(Phényl-2 trifluoro-I-I-I propène)



a) Préparation - Ce composé a pu être préparé suivant les indications de DICKEY (16)

Dans un premier stade on prépare le bromure de méthylmagnésium à partir de 15,5g de CH_3 -Br (0,15 mole) et 2,9g de Mg (0,12 at-g) au sein de 100 cm^3 d'éther anhydre. On emploie un petit excès de bromure de méthyle à cause de sa volatilité même en solution éthérée.

On condense ensuite ce magnésien avec 17g de trifluoracétophénone (0,10 mole).



Pour éviter des réactions parasites cette condensation se fait à -5° (maintenir le ballon dans un bain glace-sel). Il apparait petit à petit un complexe solide blanc qu'on hydrolyse en versant sur de la glace et additionne HCl au 1/2. La solution éthérée jaune-clair obtenue est séchée sur du Na_2SO_4, puis distillée.

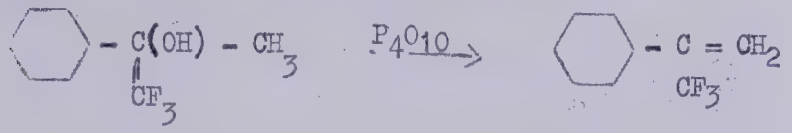
On recueille 16,5g de trifluorométhyl-méthyl-phényl-carbinol, liquede incolore d'odeur désagréable. E_{75} = 120-121° ; Re = 87% :

n_D^{21} = 1,46 09 ; d_{21}^{21} = 1,249 .

Rm tr : 41,73 ; calc. : 41,50 .

Nous déshydratons ensuite ce carbinol. 16,5g de trifluorométhyl-méthyl-phényl-carbinol sont placés dans une ampoule à brome et additionnés goutte à goutte à 12,2g de P_4O_{10} à 0°. Nous faisons cette opération dans un Claisen afin de permettre la distillation ultérieure. On recommande la présence d'un cristal d'acétate de cuivre pour favoriser la déshydratation. Le mélange pâteux obtenu est alors chauffé doucement et distillé sous pression réduite. On opère sous 76mm et en maintenant le chauffage par un bain de paraffine à 130°. Il distille petit à petit un produit et la déshydratation demande 5 heures.

Le produit obtenu est alors distillé sous pression réduite. On obtient 9,6g d' α -trifluorométhylstyrolène.



Re de la déshydratation = 86% . E_{75} = 84-86°

C'est un liquide incolore possédant une forte odeur styrolènique.

n_D^{21} = 1,4507 , d_{21}^{21} = 1,188 .

Rm-tr : 38,96 calc. : 39,49

Dosage des doubles liaisons : 0,78 double liaison par mole.

b) ACTION Du Chlorure de nitrosyle sur l' α -trifluorométhyl-styrolène -

Entre -30° et -60°, en solution dans le chloroforme, nous n'isolons aucun produit de réaction. En tube scellé, à température ambiante ou à 50° ou 60° nous avons obtenu quelques produits de réaction. Il y a formation de NO et N_2 , signes d'une fixation de chlore. Par contre, il n'y a pas fixation d'azote. La distillation des produits obtenus nous a permis de séparer 2 fractions. Nous disposions de 3g de liquide.

1°) E_{75} = 90-95° ; 2g. Celle-ci n'est ni chlorée ni azotée et n'est autre que de l' α -trifluorométhylstyrolène inchangé.

2°) E_{75} = 140-145° ; 0,6g. On recueille ici un peu de produit jaune clair.

Analyse .

N (HI - Kjeldahl)

subst : 115,4mg 0,9 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 1,09%

Cl (Na_2O_2 ; potentiométrie)

subst : 76,5mg 6,9 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ Cl : 12,80%

Ces produits se forment en trop petite quantité pour que nous puissions avoir une idée sur leur composition qui pourrait être celle de dérivés monochlorés ou dichlorés.

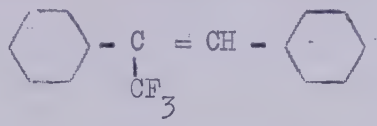
Les résultats d'analyse des gaz sont réunis dans le tableau C.

NOCl en gramme	Poids g	%NOCl	% NO	$\%N_2$	% N engagé en NOCl gaz	% N engagé ↓ NO	% N engagé ↓ N_2	%NOCl dissous ds le liquide	$V_{(0,760)}$	R	Conditions de l'essai
0,834	2	27,6	54,7	17,7	18,9	37,7	24,3	18,9	197 cm^3	1	1 cm^3 $CHCl_3$ 50-60°
0,814	1	26,80	50,16	23,04	15,3	29,36	26,4	29,6	160	2	2 cm^3 $CHCl_3$ température ordinaire
0,567	0,774	50	35,12	14,88	37,9	26,6	22,5	12,8	147,7	2	sans solvant Peroxyde de benzoyle température ordinaire
	Poids de										TABLEAU 2
0,554	1,5	90,3	2,1	7,6	56,1	1,29	9;45	32,25	118	1,40	1 cm^3 $CHCl_3$ 50-60°
0,753	1,2	79,8	15,61	4,59	56,7	11,0	6,53	25,7	183	2,4	sans solvant Peroxyde de benzoyle t° = 80°
0,547	0,5	90,3	6,6	3,1	82,81	6,03	5,6	5,56	171,5	4	sans solvant t° = 70°

3) PRODUIT DE TYPE STYLBÉNIQUE

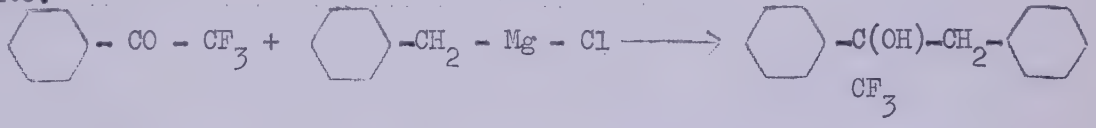
α -trifluorométhylstilbène -

ou (phényl-1 phényl-2 trifluoro-3-3-3 propène-1)



a) Préparation - 21,4g de chlorure de benzyle (0,017 mole) sont transformés en chlorure de benzylmagnésium par 4g de Mg . (0,017 at-g) au sein de 100 cm^3 d'éther anhydre. Nous condensons sur ce dérivé 18g de trifluoracétophénone (0,010 mole) dissous dans 20 cm^3 d'éther anhydre. Pour éviter la formation de dibenzyle nous refroidissons par un mélange glace-sel. Nous éliminons ainsi la réaction de Fittig qui peut devenir prépondérante dans le cas contraire.

Le complexe blanc formé en fin d'opération est hydrolysé par HCl. La solution est séchée sur du Na_2SO_4, puis distillée sous pression réduite.



On recueille 15,8g de benzyl-phényl-trifluorométyl-carbinol, liquide incolore et visqueux qui ne cristallise pas, même après un long séjour à 0°. E_{17} = 160-162°

Re par rapport à la trifluoracétophénone = 59%

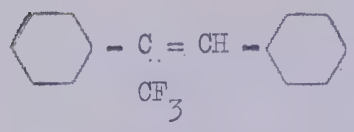
masse moléculaire dans le benzène.

M tr : 248 calc. : 266

Nous avons fait plusieurs essais de déshydratation de ce produit avec l'acide oxalique, le $KHSO_4$, l'acide sulfurique mais nous n'avons obtenu de résultats satisfaisants qu'avec P_4O_{10}.

15g de carbinol (0,056 mole) sont additionnés lentement à 10g de P_4O_{10} (0,07 mole) dans un ballon de Claisen pour permettre une distillation ultérieure. Ce mélange est alors chauffé par un bain de paraffine à 150° et sous une pression de 3mm. Il distille lentement un produit. L'opération est lente et dure 6 heures.

Le produit obtenu lavé est distillé.



On recueille 8g d'α -trifluorométhylstilbène.

$E_{16} = 144\text{-}147°$

Ce produit cristallise au bout de 24 heures.

Cristallisé dans le méthanol : F = 63-64°

n_D^{20} du composé surfondu = 1,5445 ; $d_{20}^{20} = 1,238$.

Rm tr : 63,28 , calc : 63,64.

Dosage des doubles liaisons par Mac ILHINEY :

On ne trouve aucune double liaison, cependant ce composé fixe le brome à la lumière solaire.

b) Action du chlorure de nitrosyle sur l'α -trifluorométhylstilbène

A température ambiante avec ou sans solvant, il n'y a pas de réaction au bout de 24 heures.

A 50-60° au bout de 12 heures l'analyse des gaz nous donne les résultats suivants : 90% du chlorure de nitrosyle reste inchangé, 1,3% donne NO et 8,7% N_2. En présence d'un peu de peroxyde de benzoyle les produits de la réaction sont identiques et les proportions varient peu. Les résultats d'analyse sont groupés dans le TABLEAU C.

Après réaction nous extrayons des aiguilles qui fondent à 63-64° C'est de l'α -trifluorométhylstilbène inchangé.

- D E U X I E M E P A R T I E -

ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR DES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DE L' ÉTHYLÈNE

PARTIE THÉORIQUE

Le comportement des dérivés halogénés de l'éthylène à l'égard du chlorure de nitrosyle a déjà fait l'objet de travaux de R.N. HASZELDINE (50,54) et de YAKOUBOVITCH (51,52,53).

YAKOUBOVITCH a étudié la réaction de NOCl avec $CH_2 = CHCl$, $CH_2 = CCl_2$, $CCl_2 = CHCl$, $CH_2 = CHF$, $CHF = CHCl$, $CF_2 = CHCl$, $CCl_2 = CHF$, et $CF_2 = CFCl$. Les réactions ont lieu en tube scellé, à température ordinaire. Il obtient des dérivés chlorés ou chloro-nitrés.

Avec $CH_2 = CCl_2$ il obtient un composé éthylénique nitré $CCl_2 = CHNO_2$ et avec $CHF = CHCl$ une oxime $CHFCl - CCl = NOH$.
Il signale aussi la formation d'un polymère avec $CF_2 = CHCl$. Avec le chlorure de vinyle il y a formation d'acide monochloracétique. Le trichloréthylène a donné, par action de NOCl, du pentachloréthane, et un composé chloro-nitré. Le trifluorochloréthylène donne aussi une réaction analogue. Nous verrons ultérieurement plus en détail les résultats obtenus par YAKOUBOVITCH. HASZELDINE a réalisé des conditions opératoires différentes. Il a fait agir NOCl en tube scellé sur $CF_2 = CF_2$, $CF_2 = CFCl$, $CHCl = CCl_2$, $CF_2 = CCl_2$ qui à 100° donne des composés dichlorés et chloronitrés. Il note l'analogie de ces composés avec ceux obtenus par YAKOUBOVITCH.

Cependant ces auteurs ne font pas un bilan total des produits engagés et ne mentionnent pas d'indications sur la composition des gaz de la réaction. Ils n'ont pas étudié l'action du chlorure de nitrosyle à la lumière solaire. Or le comportement de NOCl sous l'influence des radiations solaires est différent. D'après DUHAUT et BAUMGARTNER (55) qui ont étudié l'activation lumineuse de NOCl (Radiations visibles 4 300 - 5 800 Å), on atteint un équilibre photostationnaire en phase gazeuse.

On a la réaction d'activation

$$NOCl + hV \longrightarrow NO + Cl^{*}$$

$$Cl^{*} + NOCl \longrightarrow NO + Cl_2$$

mais à côté de ces réactions par activation thermique on a la réaction de dissociation

$$2\ NOCl \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} 2\ NO + Cl_2$$

A température ordinaire cette réaction se fait dans le sens (I) surtout. Ces deux réactions se contrariant on arrive à un équilibre photostationnaire. Par exemple à 20° et sous la pression atmosphérique on arrive à 33 % de NOCl dissocié en NO et Cl_2, tandis qu'à l'obscurité on aurait 0,4 % seulement de produit dissocié.

KISS (56) a d'abord considéré la dissociation de NOCl sous l'influence de la lumière comme une réaction du premier ordre. L'activation de NOCl par la lumière solaire a fait plus tard l'objet de publication de KISTIAKOWSKY (57) et BOWEN et SHARP (58). Ces auteurs proposent le mécanisme suivant :

$$NOCl + hV \longrightarrow NOCl^{*}$$

$$NOCl^{*} + NOCl \longrightarrow 2NO + Cl_2$$

mais BAILEY (59) et NATANSON (60) arrivent aux mêmes conclusions que DUHAUT et BAUMGARTNER.

Il s'avérait donc intéressant de répéter les essais d'HASZELDINE à 100°, et de YAKOUBOVITCH à température ordinaire, en faisant le bilan de la réaction, avant de faire nos essais à la lumière solaire.

Nous avons ainsi étudié le cas du trichloréthylène, du tétrachloréthylène et du trifluorchloréthylène.

Avec le trichloréthylène nous avons opéré de deux façons à 100° à l'obscurité, et à température ordinaire à la lumière solaire. Le tétrachloréthylène a fait l'objet des mêmes essais et la littérature ne mentionne rien à ce sujet. Le trifluorchloréthylène n'a fait l'objet que d'essais à la lumière solaire.

TRICHLORÉTHYLÈNE : $CHCl = CCl_2$

HASZELDINE a fait réagir le chlorure de nitrosyle sur le trichloréthylène en prenant 0,I mole de NOCl avec 0,04 mole de $CHCl = CCl_2$, c'est-à-dire qu'il opère avec un excès de NOCl à raison de 2,5 moles de NOCl pour une de $CHCl = CCl_2$. Il obtient après un chauffage de 2 heures à 100° 62 % de $CCl_3 - CHClNO_2$, 13 % de $CHCl_2 - CCl_3$ et 9,5 % de $CHCl = CCl_2$. 25 % seulement de l'azote est fixé. Nous avons donc essayé de faire le bilan de cette opération.

YAKOUBOVITCH laisse du chlorure de nitrosyle avec du trichloréthylène en quantités équimoléculaires 14 jours en tube scellé dans son laboratoire sans préciser les conditions d'éclairage. Il obtient du pentachloréthane et un produit qu'il a d'abord considéré comme étant le $CHCl_2 - CCl_2NO_2$. Ce composé est en réalité $CCl_3 - CHClNO_2$ comme l'ont montré ultérieurement les travaux de HASZELDINE et de YAKOUBOVITCH lui-même. Il n'y a que 7 % du chlorure de nitrosyle qui est fixé.

En tube scellé, au four à 100° avec des quantités équimoléculaires nous avons obtenu un liquide constitué par du trichloréthylène, et du pentachloréthane. Tout le chlorure de nitrosyle a réagi. L'analyse des gaz nous a montré qu'ils étaient constitués par 90-95 % de NO. Le résidu est constitué par N_2. Tout l'azote engagé se retrouve dans les gaz et le liquide n'est nullement azoté.

$$2\,NOCl + CHCl = CCl_2 \longrightarrow 2NO + CHCl_2 - CCl_3$$

Il n'y a fixation d'azote qu'avec des proportions de réactifs dépassant 2 moles de NOCl pour une de $CHCl = CCl_2$, domaine examiné par HASZELDINE.
A température ordinaire et à l'obscurité complète NOCl ne réagit pas sur le trichloréthylène.
A la lumière solaire et à température ambiante nous avons exploré le domaine.

$$3\,NOCl + 4\,CHCl = CCl_2 \text{ à } 4\,NOCl + 3\,CHCl = CCl_2$$

Dans ces conditions le chlorure de nitrosyle réagit entièrement (avec une proportion plus grande de NOCl, ce dernier reste en excès). La durée de la réaction varie de 1 mois $\frac{1}{2}$ dans le 1er cas à 8 mois dans le 2ème cas avec des quantités de réactifs assez importantes.

En fin d'opération nous avons une atmosphère incolore d'où le NOCl a disparu. Nous avons analysé les gaz formés. Ils sont constitués par du gaz carbonique, du monoxyde d'azote et de l'azote. Nous avons séparé ces trois constituants par dissolution sélective dans la potasse caustique et une solution de sulfate ferreux. Nous avons vérifié l'absence de chlorur dans la solution alcaline. Nous avons observé aussi que le gaz trouble l'e de chaux en faisant précipiter $CaCO_3$. Les quantités de gaz carbonique vont de 0 à 23 % dans les gaz et celles de monoxyde d'azote de 0 à 26 %. La proportion d'azote varie en sens inverse et va de 91 à 50 %. Il y a 53 - 76 % de l'azote engagé sous forme de NOCl qu'on trouve en N_2 et de 0 - 13 % en NO. Le volume des gaz formés croît avec la proportion de NOCl engagé. Les quantités de gaz carbonique et de monoxyde d'azote augmentent si les quantités de NOCl sont plus importantes. Dans ce cas la proportion de N_2 devient plus faible. Il se forme peu de matière organique azotée. La plus forte proportion d'azote fixé a été obtenue avec 4 $CHCl = CCl_2$ +3 NOC La formation de CO_2 est due à un mécanisme d'oxydation qui n'a pu être élucidé. En effet l'oxydation photochimique de $CHCl = CCl_2$ par l'oxygène conduit ordinairement à $CHCl_2 - COCl$ (64) (63). Ce n'est que par oxydation violente par le mélange sulfo-chromique qu'on obtient CO_2. Nous avons trouvé aussi que l'action du peroxyde d'azote et même de NO sur le $CHCl = CCl_2$ à la lumière solaire conduit aussi à des quantités appréciables de CO_2.

On peut donner la suite des réactions suivantes pour expliquer la formation d'azote engendré par l'intermédiaire de NO transitoirement formé en début de réaction.

$$NOCl \xrightarrow{h\nu} NO + Cl^*$$

$$Cl^* + NOCl \longrightarrow NO + Cl_2$$

$$CHCl = CCl_2 + Cl_2 \longrightarrow CHCl_2 - CCl_3$$

$$CHCl = CCl_2 + NOCl \longrightarrow CHClNO - CCl_3$$

$$CHClNO - CCl_3 + NO \longrightarrow \tfrac{1}{2} N_2 + CHClNO_2 - CCl_3$$

La présence de NO en fin de réaction dans le cas où la proportion de NOCl est la plus forte s'explique par le fait que NO est en excès par rapport

au dérivé nitrosochloré. La formation de dérivé nitré ne serait pas immédiate. En effet nous avons pu suivre l'évolution de la réaction dans ses différents stades en prenant des tubes identiques et en analysant les composés à intervalles variables. Au début de la réaction les gaz sont constitués par NO et le liquide est bleu à cause de la présence de $CHClNO-CCl_3$. Ensuite de l'azote apparaît au détriment de NO et du composé nitrosé bleu. Il n'y a que $CHCl\ NO_2 - CCl_3$, $CHCl_2 - CCl_3$, N_2 et CO_2 en proportions variables si NOCl n'est pas en excès. Dans le cas contraire il reste du monoxyde d'azote et c'est dans ces conditions opératoires que la quantité de CO_2 est la plus grande. Au stade final il ne reste plus de produit nitrosé.

Les produits formés d'autre part sont liquides et peuvent contenir en suspension du chlorure d'ammonium. Par refroidissement à 0° on précipite de l'hexachloréthane dans les cas où la proportion de NOCl atteint 4 moles pour 3 de $CHCl = CCl_2$. Ceci laisse supposer la formation d'HCl.

La présence de NH_4Cl ne se remarque que dans les cas où la proportion de NOCl est la plus faible c'est-à-dire où l'atmosphère est la moins oxydante. RHEINBOLD et DEWALD (61) en signalent déjà la présence lors de la décomposition lente du composé chloronitrosé

$$CH_3 - \underset{NO}{\overset{Cl}{C}} - CH_3$$ obtenu par action de NOCl sur l'acétonoxime.

Nous avons aussi tenté d'expliquer cette formation par l'intermédiaire du chlorhydrate d'hydroxylamine mais nous avons trouvé que ce sel en présence de NOCl est oxydé complètement en protoxyde d'azote. Or nous n'avons jamais constaté la présence de ce gaz au cours de nos essais.

$$NH_2\ OH,\ HCl + NOCl \longrightarrow N_2O + 2\ HCl + H_2O$$

Cette réaction est complète et il n'y a pas de traces de NH_4Cl.

La distillation du produit liquide nous a permis de séparer du pentachloréthane en quantité notable, du tétrachloro - 1-2-2-2 nitro - 1 éthane et un peu d'acide dichloracétique dû à l'oxydation photo-chimique du trichloréthylène.

Enfin nous obtenons en queue de distillation et parfois de façon notable un produit cristallisé incolore. C'est un composé très déliquescent soluble dans l'eau et qui donne la réaction de BAMBERGER utilisée pour caractériser les oximes, ou les composés aliphatiques nitrés qui donnent par hydrolyse du NH_2 OH, HCl. Nous avons obtenu le même composé par action de NO sur le trichloréthylène. La mesure de la masse moléculaire, et les dosages de chlore et d'azote nous ont amené à penser qu'il pourrait répondre à la formule brute $C_4H_2Cl_5NO_2$.

Nous pensions qu'il s'agissait d'un dérivé du dimère du trichloréthylène. C'est pourquoi nous avons essayé de le synthétiser en faisant agir NOCl sur l'hexachlorobutène obtenu par dimérisation de $CHCl = CCl_2$ en présence de peroxyde de benzoyle. L'expérience ne nous a pas donné le produit cité plus haut. Nous ne connaissons donc pas sa structure.

En résumé, nous obtenons entre autres dans la réaction de NOCl sur $CHCl = CCl_2$ les deux produits décrits par YAKOUBOVITCH mais avec des rendements plus importants. Le produit de réaction est surtout constitué par du pentachloréthane. La proportion d'azote retrouvée dans les gaz est grande et NOCl agit surtout comme agent chlorant et oxydant. La fixation d'azote est variable et est la plus forte (44 % de l'azote engagé) quand on opère avec 4 $CHCl = CCl_2$ pour 3 NOCl. Elle se fait sous forme de composé nitré $CHClNO_2 - CCl_3$ et d'un composé à condensation en carbone plus forte $C_4H_2Cl_5NO_2$.

TÉTRACHLORÉTHYLÈNE : $CCl_2 = CCl_2$

On ne trouve pas dans la littérature de publications sur l'action du chlorure de nitrosyle sur le tétrachloréthylène.

Nous avons d'abord opéré en tube scellé vidé d'air et soumis à l'action de la chaleur (100 - 150°) à l'obscurité.
La réaction ne donne que de l'hexachloréthane et du NO. Il n'y a pas d'azote fixé et NOCl même en excès n'agit que comme agent chlorurant.

$$CCl_2 = CCl_2 + 2NOCl \longrightarrow C_2Cl_6 + 2\,NO$$

Par contre en tube scellé et sous l'action des radiations solaires on obtient des résultats très différents. On note rapidement un dégagement

gazeux et l'apparition de cristaux incolores d'hexachloréthane ainsi que d'une belle coloration bleu foncé signe de la formation de composé nitrosé.

Pour suivre le cours de la réaction nous avons analysé les gaz. Nous avons séparé du gaz carbonique, du monoxyde d'azote et de l'azote. Nous constatons que le chlorure de nitrosyle réagit entièrement si on ne dépasse pas des proportions de 4 NOCl pour 3 $CCl_2 = CCl_2$. La présence de CO_2 dans des proportions allant de 0 à 35 % n'a pu être expliquée entièrement. Le mécanisme d'oxydation de l'un des composants par NO sans doute, n'a pu être élucidé. Dans des conditions comparables à celles utilisées pour le $CHCl = CCl_2$, NO est resté sans réaction sur le $CCl_2 = CCl_2$ à la lumière, du moins en l'absence de peroxyde de benzoyle.

Au début de la réaction de NOCl sur le $CCl_2 = CCl_2$ la formation de NO est importante mais décroît au bout de quelques temps pour donner N_2 signé d'une oxydation. La proportion de NO en fin de réaction va de 46,9 à 4 % et est plus importante qu'avec le trichloréthylène. Elle croît quand la quantité de NOCl est grande. Ceci représente de 1,5 à 25,8 % de l'azote engagé. La fixation d'azote est alors plus faible pour devenir nulle avec un grand excès de NOCl (3,3 NOCl + $CCl_2 = CCl_2$).

Ceci s'explique par la réaction suivante :

$$CCl_3 - CCl_2\ NO + NOCl \longrightarrow C_2Cl_6 + 2NO$$

Nous avons effectivement vérifié que le composé nitrosé formé est peu stable et donne un dégagement de NO par action de NOCl et aussi par action du chlore.

La formation d'azote (9- 77 % des gaz) ne se fait pas immédiatement non plus et c'est lors de l'oxydation d'un composé en CO_2 par NO qu'on obtient N_2 car on n'a pas isolé ni même rencontré la présence dans le mélange de composé nitré comme dans le cas du trichloréthylène. C'est sous forme de composé nitrosé que tout l'azote est fixé. Nous n'avons jamais isolé le composé nitré $CCl_3 - CCl_2\ NO_2$ (F = 192 °) décrit par STEINKOPF (62) obtenu par action du chlorure de nitryle sur le tétrachloréthylène.

Le bilan de l'azote est le suivant : de 1,5 à 25,8 % en NO, de 39,3 à 70,5 en N_2 et de 0 à 57 % d'azote organique.

La réaction de fixation de l'azote est :

$$CCl_2 = CCl_2 + NOCl \longrightarrow CCl_3 - CCl_2 NO$$

Elle peut atteindre 50 % du NOCl engagé. L'autre réaction est celle de formation de l'hexachloréthane.

$$NOCl + h\nu \longrightarrow NO + Cl^*$$

$$Cl^* + NOCl \longrightarrow NO + Cl_2$$

et $$CCl_2 = CCl_2 + Cl_2 \longrightarrow C_2 Cl_6$$

NO libéré oxyde alors l'un des composés formés. On peut proposer

$$CCl_3 - CCl_2 NO + 3\ NO \qquad 2\ N_2 + 2\ CO_2 + \frac{5}{2}\ Cl_2$$

Mais il restait du tétrachloréthylène pour fixer le chlore.

Nous avons déjà vu une autre réaction de formation de $C_2 Cl_6$.

$$CCl_3 - CCl_2NO + NOCl \longrightarrow C_2 Cl_6 + 2\ NO$$

ou $$CCl_3 - CCl_2NO + Cl_2 \longrightarrow C_2Cl_6 + NOCl$$

La première de ces réactions se produit avec un excès de NOCl. Il y a diminution de l'azote organique et augmentation de la proportion du monoxyde d'azote dans les gaz. Avec un grand excès on n'obtient même que de l'hexachloréthane et du NO.

Nous avons isolé dans la masse des produits de réaction de l'hexachloréthane en grande quantité. Par contre le composé $CCl_3 - CCl_2NO$ qui imprègne la masse n'a pu être isolé malgré les essais de distillation, cristallisation ou sublimation fractionnée. Nous avons fait aussi des essais de chromatographie en phase liquide sur alumine, silice, et en changeant de solvants, mais le composé est altéré partiellement par passage dans la colonne.

Nous avons cependant pu hydrogéner la masse de ce composé mélangé à $C_2 Cl_6$ et obtenir l'éthylamine que nous avons caractérisée par son dérivé p-toluénesulfonylé.

La stabilité du composé nitrosé a aussi été étudiée. Nous avons déjà vu que sous l'action de NOCl ou du chlore nous obtenions de l'hexachloréthane.

Sous l'action de la chaleur vers 100° ce produit commence à se décomposer pour donner NO et NOCl. Nous avons étudié cette décomposition en opérant en tube scellé sous vide et en analysant les gaz. Sous l'influence des radiations solaires ces gaz sont d'ailleurs fixés à nouveau par la matière organique petit à petit et partiellement.

$$CCl_3 - CCl_2\,NO \rightleftharpoons NOCl + CCl_2 = CCl_2$$

Nous avons cristallisé plusieurs fois dans la ligroïne la masse du produit bleu obtenu en espérant enrichir le produit en composé nitrosé. Nous avons distillé un filtrat intensément bleu mais nous n'obtenons pas un produit pur. Par contre en queue de distillation nous obtenons un produit bien cristallisé incolore qui fond à 90°. Ce composé stable qui donne difficilement la réaction de LIEBERMANN répond à la formule brute $C_4\,Cl_9\,NO$ et pourrait être le produit de l'action de $CCl_3 - CCl_2\,NO$ sur une nouvelle molécule de $CCl_2 = CCl_2$.

En effet ce produit ne se forme que dans les cas où nous avions engagé un excès de tétrachloréthylène.

$$CCl_3 - CCl_2NO + CCl_2 = CCl_2 \longrightarrow CCl_3 - CCl_2 - \overset{NO}{\underset{|}{C}}Cl-CCl_3$$

Cependant la structure nitrosée de ce produit devrait lui donner une teinte bleue. Nous avons hydrogéné ce produit espérant obtenir une butylamine, mais nous avons obtenu de l'éthylamine que nous avons caractérisée par son dérivé p-toluènesulfonylé. Ceci nous a amené à penser que nous serions en présence d'un composé ayant la structure

$$\begin{array}{l} CCl_2 - CCl_2 \\ | \qquad\quad | \\ O \text{——} N - CCl_2 - CCl_3 \end{array}$$

qui a été proposée par HASZELDINE (65) pour des composés obtenus par action de NO sous l'influence de rayons U.V. sur des oléfines éthyléniques halogénées surtout fluorées. Les monomères pouvaient être $CF_2 = CF_2$, $CF_2 = CFCl$, $CH_2 = CH_2$, $CF_2 = CHF$. 10 g de $CF_2 = CF_2$ et 9 g NO, exposés aux rayons U.V. 36 heures donnent un composé $C_4F_8N_2O_3$ qui n'est pas bleu ; l'examen spectroscopique montre la présence de NO_2 mais pas de NO ou ONO. Il le considère comme le produit d'addition de monoxyde d'azote

au tétrafluoréthylène.

$$2\ NO + CF_2 = CF_2 \longrightarrow NO - CF_2 - CF_2 - NO$$

Il y a ensuite oxydation en NO_2-CF_2-CF_2-NO qui se condense avec $CF_2 = CF_2$:

$$NO_2 - CF_2 - CF_2 - NO + CF_2 = CF_2 \longrightarrow \begin{matrix} CF_2 - CF_2 - N - O \\ | \qquad\qquad | \quad | \\ NO_2 \qquad CF_2 - CF_2 \end{matrix}$$

La présence de pont NO dans ce composé expliquerait la difficulté d'obtenir la réaction de LIEBERMANN qui nécessite une coupure de la molécule pour libérer le groupement NO.

En résumé, nous obtenons dans la réaction du NOCl avec le $CCl_2 = CCl_2$ de l'hexachloréthane, un composé chloronitrosé $CCl_3 - CCl_2NO$ que nous n'avons pu isoler et un composé très stable de formule brute C_4Cl_9NO. Il y a au maximun 50 % de l'azote engagé qui est sous forme organique. Le reste est en NO et N_2 dans les gaz.

TRIFLUORCHLORÉTHYLÈNE $CFCl = CF_2$

HASZELDINE (50) (54) a étudié l'action de NOCl sur ce composé sous l'influence de la chaleur. Il opère à 100° avec 0,2 moles de NOCl et 0,1 mole de $CF_2 = CFCl$. Il obtient 67 % de $CF_2Cl - CFClNO_2$ (E = 75-76°) et 16 % de $CFCl_2 - CF_2Cl$ (E = 46 - 48°).
Il refroidit à -40° les produits obtenus et additionne une nouvelle quantité de réactifs pour avoir davantage de matière.

YAKOUBOVITCH place 39 g de NOCl (1,2 mole) et 57 g de $CF_2 = CFCl$ (1mole) en tube scellé pendant 96 heures à 18 - 20° - 35 % des réactifs sont inchangés. Il obtient 62 g de produits après avoir refroidi à - 70°. Il isole 3 fractions en distillant ces produits. Après plusieurs distillations il recueille $CF_2Cl - CFCl_2$ et $CFClNO_2 - CF_2Cl$. 43 % du chlorure de nitrosyle donne des composés nitrés, 35 % n'a pas réagi.

Nous n'avons soumis le trifluorchloréthylène et le chlorure de nitrosyle qu'aux radiations solaires. On constate au début de la réaction l'apparition d'une coloration verte puis bleue des gaz signe de la formation d'un composé gazeux nitrosé tandis qu'un liquide apparait dans le ballon. Au bout de 24 heures la coloration bleue disparait et il apparait des vapeurs rousses dans le ballon en même temps que se dépose sur les parois un solide translucide.

L'analyse des gaz nous a permis de séparer une partie soluble dans la NaOH constituée par 25 % de NOCl en excès et par un composé fluoré non identifié. Nous trouvons aussi de 12-23% de $CF_2 = CFCl$ n'ayant pas réagi. Nous séparons ce composé par dissolution dans le benzène de préférence à l'alcool susceptible de dissoudre N_2O s'il y en avait. 14 - 24 % des gaz sont du monoxyde d'azote, et 25 - 28 % de l'azote.

Le produit solide filtré et mis immédiatement en tube scellé se décompose dès la température ordinaire en donnant des vapeurs rousses. Cette décomposition s'accélère à 50°. Les gaz dégagés sont constitués par 19 % de NO et 81 % de N_2O_4 qui donnent par refroidissement un liquide bleu N_2O_3. Il n'y a pas de NOCl. Ce produit solide contient 13,6 % d'azote. Ceci permet de penser qu'on se trouve en présence de $CF_2NO - CFClNO_2$. Dans le liquide distillé on trouve entre autres : $CF_2Cl - CFCl_2$ et $CF_2Cl - CFClNO_2$ décrits par YAKOUBOVITCH et HASZELDINE.

En conclusion, le chlorure de nitrosyle sur les dérivés polyhalogénés de l'éthylène étudiés agit sous l'action de la chaleur et à l'obscurité comme agent chlorurant en donnant NO comme gaz et sature la double liaison par des atomes de chlore.

Nous n'avons pas obtenu à cette température le composé chloronitré décrit par HASZELDINE et l'analyse des gaz le montre. Avec 3 moles de NOCl pour une de $CHCl = CCl_2$ l'azote se retrouve à l'état d'un peu de NOCl n'ayant pas réagi, et surtout de NO. Il y a en outre de l'acide chlorhydrique et formation de C_2Cl_6.

A la lumière solaire et à température ordinaire, mais pas aux rayons ultra-violets, il y a activation de NOCl permettant au moins 3 types de réaction faisant appel à la molécule de NOCl, à NO et à Cl_2. On obtient de cette façon des composés chlorés, chloronitrés, et chloronitrosés, accompagnés de NO et N_2. Cette réaction photochimique est lente et on isole aussi des produits d'oxydation tels que CO_2 et $CHCl_2 - CO_2H$. En outre nous avons isolé des produits de polymérisation de structure mal définie.

- PARTIE EXPERIMENTALE -

CHAPITRE 1er

ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR LE TRICHLORÉTHYLÈNE

1) Par chauffage entre 100 et 150° avec un four électrique à enroulement et à l'obscurité.

a) Mode opératoire.

Le chlorure de nitrosyle et le trichloréthylène sont mis en ampoules de 1 à 3 g environ. Les ampoules mises en réaction sont introduites dans un tube laboratoire (de 200 à 300 cm^3 environ) vidé d'air à l'aide d'une pompe à huile (1mm). Ce tube en verre pyrex de 2cm de diamètre, 30 à 50 cm de long est prolongé par des tubes dont les diamètres vont en se rétrécissant pour se terminer par un tube semi-capillaire.

On place à l'intérieur du tube un percuteur en verre qui permettra de briser les ampoules de réactifs une fois le tube scellé.

On ferme le tube dans sa partie la plus large et fait le vide par le tube semi-capillaire. On scelle alors celui-ci.

Les ampoules sont refroidies à - 20° par un mélange glace - sel avant d'être brisées. Après rupture de celles-ci on place alors le tube dans un four électrique de 60 cm de long et on chauffe progressivement les réactifs.

Nous faisons varier les proportions de réactifs, la durée et la température de chauffage.

b) Analyse des gaz formés dans la réaction.

Nous avons opéré en faisant des prélèvements à la burette à gaz et en absorbant sélectivement les gaz par des réactifs appropriés. Nous relions le tube à réaction par l'intermédiaire d'un caoutchouc à vide à la burette à gaz. Nous mettons les deux récipients en communication par rupture de la pointe éffilée du tube. Le chlorure de nitrosyle en excès a été absorbé par NaOH 40% froide. DEVIN (66) a montré que de cette façon on évite la formation de NO.

$$NOCl + 2\ NaOH \longrightarrow NaCl + NaNO_2 + H_2O$$

NO est absorbé par une solution de $FeSO_4$ dans H_2SO_4 (15 parties de $FeSO_4$ cristallisé $7H_2O$ et 15p.H_2SO_4 concentré et 70 parties d'eau). La réaction est réversible et pour vérifier l'absorption totale de NO il faut prendre une solution fraîche pour faire une seconde absorption.

N_2O est absorbé par l'alcool (3 vol N_2O sont solubles dans un volume d'alcool).

L'oxygène est recherché avec la solution de pyrogallol dans la KOH caustique.

Le résidu est constitué par N_2. On peut pour le caractériser le brûler dans un petit tube contenant du lithium.

$$3\ Li + \tfrac{1}{2}\ N_2 \longrightarrow Li_3N$$

ÉTUDE DES GAZ DE LA RÉACTION

1er essai

1,302 g NOCl (0,0198 mole)

3,457 g CHCl = CCl_2 (0,0263 mole) R = 0,75

Dans tous nos essais nous avons calculé un rapport R qui permet de suivre la variation de proportions des réactifs.

Celui-ci est égal à

$$R = \frac{\text{nombre de moles NOCl}}{\text{nombre de moles CHCl} = CCl_2}$$

T° de chauffage = 135° Durée = 16 heures et demie

A la fin de l'opération le liquide est jaune pâle et l'atmosphère incolore. Il n'y a donc plus de NOCl.

A titre d'exemple voici un type d'analyse :

Pression atmosphérique = 738 mm température = 21° au moment de l'analyse.

Volume du tube = 185 cm^3

Volume des gaz = 185 + 96,4 = 281,4 cm^3

sous 738 + 532 = 1270 mm

Volume des gaz (0,760) = $\frac{281,4 \times 1270 \times 273}{760 \times 294}$ = 436 cm^3

Prélèvement analysé = 46 cm^3 sous 738 mm à 21°

absorbés par la NaOH 40 % froide : 0,6 cm^3

absorbés par $FeSO_4$: 43,8 cm^3 après 3 passages sur le sulfate ferreux.

Résidu : 2,6 cm^3

Composition centésimale des gaz

$$NOCl = \frac{0,6}{46} \Rightarrow 1,3\ \%$$

$$NO = \frac{43,8}{46} = 95,2\ \%$$

$$N_2 = \frac{2,6}{46} = 3,5\ \%$$

Poids NOCl n'ayant pas réagi :

$$\frac{1,3 \times 436 \times 65,5}{22.400} = 0,016\ g$$

qui représente : $\frac{0,016}{1,302}$ = 1,2 % N engagé

Poids NOCl qui ⟶ NO

$$\frac{95,2 \times 436 \times 65,5}{22.400} = 1,213\ g \longleftrightarrow 91,7\ \%\ N \text{ engagé}$$

Poids NOCl qui ⟶ N_2

$$\frac{3,5 \times 436 \times 65,5}{11.200} = 0,089\ g \longleftrightarrow 7,1\ \%\ N \text{ engagé}$$

1, 318 g

Nous avions engagé 1,302 g de NOCl. Tout l'azote se retrouve dans les gaz.

2ème essai

2,044g NOCl (0,031 mole)

R = 2

3,122g $CHCl = CCl_2$ (0,016 Mole)

T° = 145 °

durée = 24 heures

En fin de réaction on a une atmosphère colorée par NOCl et un liquide un peu rouge (NOCl dissous).

Volume des gaz (0,760) = 637 cm^3

Composition centésimale des gaz

NOCl = 8,54 %

NO = 88,3 %

N_2 = 3,16 %

Poids NOCl n'ayant pas réagi :

$$\frac{8,54 \times 637 \times 65,5}{22.400} = 0,159 \text{ g} \longleftrightarrow 7,72 \% \text{ N engagé}$$

Poids NOCl ⟶ NO

$$\frac{88,3 \times 637 \times 65,5}{22.400} = 1,644 \text{ g} \longleftrightarrow 80,70 \% \text{ N engagé}$$

Poids NOCl ⟶ N_2

$$\frac{3,16 \times 637 \times 65,5}{11.200} = 0,117 \text{ g} \longleftrightarrow 5,73 \% \text{ N engagé}$$

1,920 g 94,15 %

124 mg de NOCl sont dissous dans le liquide, car on ne dose pas d'azote dans le liquide après avoir chassé le chlorure de nitrosyle dissous.

Même avec 2 NOCl pour 1 $CHCl = CCl_2$ il n'y a formation que de produits chlorés.

ÉTUDE DU PRODUIT LIQUIDE

Nous avons vérifié dans plusieurs essais l'absence d'azote organique en dosant celui-ci par Kjeldahl après réduction préalable du produit brut par HI à 210°. Nous n'avons trouvé que des traces d'azote de l'ordre de 0,4 à 0,6 %.

Nous avons distillé les produits liquides obtenus dans plusieurs opérations.

15,750 g de produits obtenus entre 110 et 145 ° donnent par distillation :

1ère fraction : E = 87-89° - 2,593 g de $CHCl = CCl_2$ inchangé
2ème fraction : E = 100 - 135° 3,279 g
3ème fraction : E = 157 - 159° 8,336 g de $CHCl_2 - CCl_3$

14,208 g (litt E = 158°)

on a au fond du ballon un petit résidu liquide.

Au four électrique entre 100 et 150° NOCl réagit sur le trichloréthylène dans des proportions de 0 à 2 moles de NOCl pour une de $CHCl = CCl_2$, pour donner du pentachloréthane et du monoxyde d'azote.

$$2NOCl + CHCl = CCl_2 \longrightarrow 2\,NO + CHCl_2 - CCl_3$$

Tout l'azote engagé se retrouve dans les gaz en NO et un peu en N_2. Il n'y a pas d'azote organique et le liquide est constitué principalement par $CHCl = CCl_2$ n'ayant pas réagi et $CHCl_2 - CCl_3$. Il n'y aurait formation de composé nitré qu'au-delà de ces proportions, domaine examiné par HASZELDINE (50). Cependant nous n'avons obtenu que des composés chlorés dans ces conditions.

1,319 g $CHCl = CCl_2$ (0,010 mole) R = 3
2,050 g NOCl (0,031 mole)

T° = 110° durée : 4 jours

Analyse des gaz $V_{(0,760)} = 778\ cm^3$

NOCl = 10,79 % ⟷ 12 % N engagé
HCl = 11,80 %
NO = 75,42 % ⟷ 83,3 % N engagé
N_2 = 2,09 % ⟷ 4,7 % N engagé

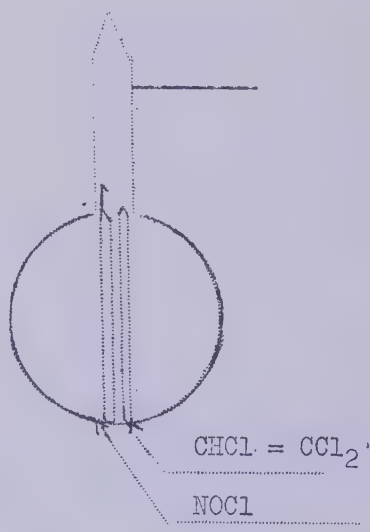
Il y a formation d'hexachloréthane dans cet essai d'où la présence d'HCl.

2) Réaction à la lumière solaire à température ordinaire.

a) Mode opératoire.

Nous avons fait des essais dans des tubes analogues à ceux

décrits précédemment que nous avons exposés aux radiations solaires. Ceci nous a permis de suivre l'évolution des gaz. Afin d'avoir des quantités plus importantes de produits liquides distillables nous avons fait d'autres expériences dans des ballons de 2 litres munis d'une tubulure latérale semi-capillaire suivant une technique utilisée par BERGER (67). Ceci nous a permis d'avoir des quantités appréciables de liquide à distiller. Le chlorure de nitrosyle (10-20g) était introduit dans une ampoule longue terminée par une fine tige s'appuyant contre le col du ballon. Le trichloréthylène (20-50g) était placé dans des ampoules en verre peu épais pour que la rupture en soit facile. Les ampoules sont introduites par le col du ballon. On ferme celui-ci puis fait le vide à l'aide d'une pompe à huile par le capillaire, qu'on scelle en l'étirant de façon à avoir une pointe fine pour permettre ultérieurement le branchement à la burette à gaz. La rupture des ampoules de réactifs se fait après avoir refroidi le ballon dans un mélange glace-sel en frappant la tige éffilée de l'ampoule contre la paroi du col du ballon. Le chlorure de nitrosyle distille tandis que le ballon est exposé à la lumière solaire.



b) Analyse des gaz -

Nous avons recherché comme précédemment NOCl, NO, N_2O, N_2 et O_2. Nous avons d'autre part recherché CO_2, CO et $COCl_2$. Dans les cas où NOCl avait entièrement réagi nous avons lavé les gaz par NaOH. Nous avons vérifié l'absence de chlorures dans la solution de soude, donc l'absence de $COCl_2$ mais la présence de CO_2 controlée directement par barbotage des gaz initiaux dans l'eau de chaux. Au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal nous vérifions l'absence de CO.

c) Expériences

Nos recherches ont porté sur des essais allant de 3 NOCl

et 4 $CHCl = CCl_2$ à 4NOCl et 3 $CHCl = CCl_2$ car dans ces conditions la réaction est totale.

ÉTUDE DES GAZ DE LA RÉACTION

1er essai

1,682 g NOCl (0,025 mole)
4,723 g $CHCl = CCl_2$ (0,036 mole) R = 0,70

Le tube est exposé aux radiations solaires. Nous avons une solution rouge de NOCl dans le $CHCl = CCl_2$ et une atmosphère de NOCl. Au bout de 3 heures la solution brunit. Après 7 heures de réaction (ensoleillement faible) on a une atmosphère de NOCl et un liquide brun. On analyse alors les gaz :

V (0,760) = 300,7 cm^3

composition centésimale des gaz.

NOCl = 64, 8 % ⟷ 33,9 % de N engagé
NO = 31,7 % ⟷ 16,5 % de N engagé
N_2 = 3,5 % ⟷ 3,7 % de N engagé
N organique ou NOCl dissous 45,9 % de N engagé

Ce tube a été refermé et réexposé à la lumière. A ce moment il ne restait plus en réaction que :
152 cm^3 NOCl , 73 cm^3 NO , 8,1 cm^3 N_2 et de l'azote organique et du NOCl dissous provenant de 1,482 g de NOCl engagé dans la première phase (0,317 g d'azote).
Au bout de 5 jours l'atmosphère est incolore et le liquide bleu-vert.

Nous avons refait une analyse des gaz à ce stade.

Volume des gaz analysés = 161 cm^3

NOCl = 3,8 % : 6,1 cm^3 ⟷ 1,2 % N départ
NO = 41,84% : 67,4 cm^3 ⟷ 13,2 % N départ
N_2 = 54,3 % : 87,5 cm^3 ⟷ 34,4 % " "
N organique 51,2 % " "

Ce tube a été refermé et exposé à nouveau aux radiations solaires.

Il restait: 4,8 cm^3 NOCl
53,5 cm^3 NO
69,7 cm^3 N_2
+ N organique

provenant de 1,345 g de NOCl
0,287 g d'azote)

L'atmosphère est incolore et le liquide bleu disparait. Après 6 jours nous avons fait un nouveau prélèvement de gaz que nous avons analysé.

Volume des gaz $_{(0,760)}$ = 138 cm^3

Il n'y plus de NOCl.

NO = 40,1 %, 55,4 cm^3 ⟷ 12,04 % N départ

N_2 = 59,9 %, 82,6 cm^3 ⟷ 35,83 % N départ

N organique 53,13 % N départ

Nous avons réuni ces résultats dans le tableau I.

On constate qu'il se forme du monoxyde d'azote qui donne N_2 en oxydant le produit nitrosé bleu formé ;le % de N organique ne semble pas décroître car pour les analyses on ne prélève que des gaz.

2ème essai

Pour suivre l'évolution des gaz et le passage de NO à N_2 nous avons opéré dans 3 tubes identiques contenant les mêmes quantités de réactifs. Nous les avons exposés aux rayons solaires pendant des temps différents.

1er tube

1,053 g NOCl (0,016 mole)

2,800 g CHCl = CCl_2 (0,021 mole) R = 0,75

temps de réaction = 52 heures

Il n'y a plus que des traces de NOCl; le liquide est bleu.

Analyse des gaz :

V $_{(0,760)}$ = 128,5 cm^3

NOCl = 1,5 % ⟷ 0,49 % N engagé

NO = 51,5 % ⟷ 18,37 % " "

N_2 = 47 % ⟷ 33,54 % " "

N organique 47,6 %

Temps de réaction	N engagé	$CHCl = CCl_2$	R	GAZ départ	GAZ après réaction	% NOCl n'ayant pas réagi par rapport N engagé	% N en NO	% N en N_2	% N en N orga.
7 heures	0,359 g	4,723 g	0, 70	576 cm^3 NOCl	199 cm^3 NOCl 97,3 cm3 NO 4,4 cm3 N_2 300,7 cm^3	33,9	16,5	3,7	45,9
5 jours	0,317 g		0, 62	152 cm^3 NOCl 73 cm3 NO 8,1 cm^3 N_2 233,1 cm^3	6,1 cm^3 NOCl 67,4 cm^3 NO 87,5 cm^3 N_2 161 cm3	1,2	13,2	34,4	51,2
6 jours	0,287 g		0,56	4,8 cm^3 NOCl 53,5 cm^3 NO 69,7 cm^3 N_2 128 cm^3	55,4 cm^3 NO 82,6 cm^3 N_2 138 cm^3	0	12,04	35,83	52,13

TABLEAU I

2ème tube

1,011 g NOCl (0,015 mole) R = 0,75

2,695 g $CHCl = CCl_2$ (0,020 mole)

temps de réaction = 12 jours

atmosphère inc lore - liquide bleu

Analyse des gaz

V (0,760) = 100,1 cm3

CO_2	= 3, 40 %			
NO	= 17 %	⟷	4,84 %	N engagé
N_2	= 79,6 %	⟷	45,99 %	N engagé
		N organique	49,17 %	N engagé

3ème tube

1,062 g NOCl (0,016 mole)

2,840 g $CHCl = CCl_2$ (0,021 mole) R = 0,75

temps de réaction = 21 jours.

Il n'y a plus de NOCl. le liquide est bleu pâle.

Analyse des gaz

$V(0,760)$ = 132,5 cm3

CO_2	= 5,52 %			
NO	= 6,53 %	⟷	2,35 %	N engagé
N_2	= 87,95 %	⟷	64,18 %	N engagé
		N organique	33,47 %	N engagé

On a consigné les résultats dans le tableau 2.

On constate qu'au début NOCl donne NO. Le monoxyde d'azote oxyde le produit nitrosé en produit nitré avec formation de N_2. La partie organique est alors partiellement oxydée par NO en CO_2 et N_2.

Durée de l'essai	Poids NOCl en grammes	Poids de $CHCl = CCl_2$ en gram.	COMPOSITION CENTÉSIMALE				% NOCl par rapport N engagé	% N en NO	% N en N_2	% N en N organ.
			NOCl	CO_2	NO	N_2				
52 heures	1,053	2,800	1,5	0	51,5	47	0,49	18,37	33,54	47,60
12 jours	1,011	2,695	0	3,40	17	79,6	0	4,84	45,99	49,17
21 jours	1,062	2,840	0	5,52	6,53	87,95	0	2,35	64,18	33,47

TABLEAU 2

3ème essai

2,49 g NOCl
5,25 g CHCl = CCl_2 R = 0,94

durée de l'essai : 5 jours

Analyse des gaz

$V_{(0,760)}$ = 301 cm^3

NOCl = 5 % ⟷ 2,76 % N engagé

nous n'avons pas recherché le CO_2 dans cet essai.

NO = 20,7 % ⟷ 7,30 % N engagé

N_2 = 74,1 % ⟷ 52,3 % N engagé

N organique 37,64 % N engagé

Le résidu des gaz (N_2) a été brûlé par le lithium.

Dosage de l'azote dans le produit liquide par Kjeldahl après réduction par HI.

Subst : 116,5 mg 2,17 cm^3 H_2SO_4 0,1N, N : 2,61 %

Nous avons obtenu 7,35 g de matière dans cet essai.

N orga. dosé 2,61 × 7,35 = 192 mg N orga.

N orga. calculé par différence après analyse des gaz =

$$\frac{14 \times 2,49 \times 37,64}{65,5} = \underline{200 \text{ mg}} \text{ N orga.}$$

l'azote organique calculé correspond bien à l'azote organique dosé.

4ème essai

Mise en évidence de la formation de CO_2 et diminution de l'azote fixé avec l'augmentation de la durée de l'essai et de la quantité de NOCl.

1,676 g NOCl (0,025 mole)
2,608 g CHCl = CCl_2 (0,020 mole) R = 1,33

durée de l'essai : 2 mois.

L'atmosphère est incolore. Le liquide est jaune pâle et il y a quelques cristaux incolores de C_2Cl_6 (F = 187 ° : sublimation)

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)}$ = 303 cm^3

% CO_2 = 23,2 %

$\%\ NO = 26,0\ \% \longleftrightarrow 13,7\ \%$ N engagé

$\%\ N_2 = 50,6\ \% \longleftrightarrow 53,4\ \%$ N engagé

N organique 32,9 % N engagé

Nous avons recherché les chlorures dans la solution sodique. Nous y avons dosé 7,1 mg de Cl^-. Si le gaz était constitué par $COCl_2$ nous aurions 54 mg de Cl^-. Nous avons vérifié la présence de CO_2 en le faisant barboter dans l'eau de chaux.

On remarque ici le taux élevé de la formation de CO_2 et celui plus bas de l'azote organique.

Les résultats de ces essais ainsi que d'autres non décrits en détail sont réunis dans le tableau 3.

ÉTUDE DES PRODUITS SOLIDES ET LIQUIDES DE LA RÉACTION

Nous rapportons ici les résultats obtenus dans 4 essais. Un tableau global donne tous les résultats obtenus. Tableau 4.

1er essai

18,2 g NOCl (0,28 mole)

43,5 g $CHCl = CCl_2$ (0,33 mole) R = 0,84

Nous opérons dans un ballon de 2 litres suivant la technique décrite précédemment.

Après 7 jours de réaction le liquide est devenu brun. L'atmosphère est toujours saturée de NOCl et on note un dégagement gazeux au sein du liquide.

Après 1 mois l'atmosphère est incolore et le liquide bleumer. La teinte bleue du liquide décroît alors et en fin de réaction après 8 mois le liquide est bleu-pâle signe de la disparition du composé nitrosé.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)} = 2039\ cm^3$

$CO_2 = 8,8\ \%$

Poids NOCl en grammes	Poids $CHCl = CCl_2$	R	COMPOSITION CENTÉSIMALE				BILAN de l'AZOTE				$V_{(0,760)}$ pour 1g NOCl	Durée de l'essai
			% NOCl	% CO_2	% NO	% N_2	% N NOCl gaz	% N NO	% N N_2	% N organ. ou NOCl dissous		
0,614	2,774	0,44	0	0	84	16	0	40,5	15,3	44,2	1644	3 heures
1 345	4,723	0,56	0	0	40,1	59,9	0	12,04	35,83	53,13	1026	6 jours
1,482	4,723	0,62	3,8	0	41,84	54,3	1,2	13,20	34,40	51,20	1080	5 jours
1,682	4,723	0,70	64,8	0	31,70	3,5	38,9	16,5	3,7	45,9	1787	7 heures
1,604	4,562	0,70	23,4	0	53,20	23,4	10	28,9	20,1	47	1470	5 heures
1,053	2,800	0,75	1,5	0	51,5	47	0,49	18,37	33,54	47,6	1220	48 heures
1,011	2,695	0,75	0	3,4	17	79,6	0	4,84	45,99	49,17	990	12jours
1 062	2,840	0,75	0	5,52	6,53	87,95	0	2,35	64,18	33,47	1325	21jours
2,490	5,250	0,94	5	0	20,7	74,1	2,76	7,30	52,30	37,64	1200	5jours
1,676	2,608	1,33	0	23,2	26	50,6	0	13,7	53,4	32,9	1807	2 mois

TABLEAU 3

Poids NOCl en grammes.	Poids $CHCl=CCl_2$ en grammes	R	COMPOSITION CENTESIMALE des gaz % NOCl	% CO_2	% NO	% N_2	BILAN de l'AZOTE % N en NOCl gaz	% N en NO	% N en N_2	% N en N orga	$V_{(0,760)}$ pour 10g NOCl	Durée de l'essai
19,5	51,4	0,74	0	10,66	0	89,34	0	0	55,9	44,1	1071	3 mois
17,6	47,3	0,74	0	12,69	0	87,31	0	0	56,3	43,7	1102	3 mois $\frac{1}{2}$
17,9	47,3	0,75	0	10,2	5,41	84,39	0	1,65	53,2	45,15	1045	2 mois 10 j
18	47,3	0,75	0	9,72	5,55	84,73	0	1,73	53,2	45,07	1074	2 mois
18,2	43,5	0,83	0	8,88	0	91,2	0	0	59,7	40,3	1120	8 mois
18,4	40	0,96	0	pas recherché	4,19	90,98	0	1,47	64	34,59	1203	7 mois
13,5	24,2	1,11	0	21,9	16,1	62	0	9,86	76,03	14,1	2097	11 mois

TABLEAU 4

NO il n'y a pas de traces de NO

N_2 = 91,2 % ⟷ 59,7 % N engagé

N organique y compris éventuellement un peu de NH_4 Cl = 40,3 % N engagé

On recueille 56 g de produit. On tente de distiller sous pression atmosphérique le $CHCl = CCl_2$ éventuellement en excès mais on ne recueille rien après chauffage au bain de paraffine jusqu'à140°.

Sous pression réduite nous obtenons :

1) 4,4 g	E_{115} = 90-96°	Cl = 76,53 %	N = 0
2) 22,8 g	E_{113} = 100-102°	Cl = 67,7 %	N = 1,2 %
3) 12 g	E_{13} = 52-65°	Cl = 67,8 %	N = 3,65%
4) 12 g	E_{10} = 130-132°	Cl = 60,96%	N = 5,10%

Ce produit qui cristallise fond à 43-44°

5) 1 g E_{10} = 132-140°

Il reste un petit résidu carbonisé dans le ballon.

- Les fractions 1) et 2) sont rectifiées avec une petite colonne Vigreux.
  On recueille la fraction de coeur E_{10} = 48-50° : 20,5g
  qui sous pression atmosphérique bout à E = 158-160°

C'est bien du pentachloréthane.

- La fraction 3) est redistillée avec la queue des 2 frections précédentes.

Au début il passe encore du $CHCl_2 - CCl_3$; E_{10} = 49-50° :4g
puis un composé E_8 = 58-62° qui est le $CHCl\ NO_2 - CCl_3$: 5g
(litt : E_8 = 63°)

Il reste un résidu 2 g non étudié dans cet essai.

Dosages.

N (HI. Kjeldahl)

subst = 247,4 mg 10,87 cm^3 H_2SO_4 0,1N 6,15 % N

Cl (Na_2O_2 ; potentiomètre)

subst = 71,7 mg 34,25 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 67,8 % Cl

calc.pour $C_2H\,Cl_4NO_2$ 6,57 % N

66,6 % Cl

masse moléculaire dans C_6H_6 :

subst : 0,4624 g $\Delta\theta = 0,82$ M tr : 208,1

C_6H_6 : 13,872 g calc : 213

Nous sommes bien en présence du produit décrit par HASZELDINE et YAKOUBOVITCH, le tétrachloro-I-I-I-2 nitro - 2 éthane.

- La fraction 4) nous a permis d'isoler un produit cristallisé F = 43-44°. Ce produit est déliquescent, soluble dans l'eau et donne la réaction de BAMBERGER mais pas celle de LIEBERMANN. C'est donc une oxime ou un dérivé nitré aliphatique qui par hydrolyse donne aussi du chlorhydrate d'hydroxylamine.

Dosages.

Cl (Na_2O_2 - potentiomètre)

subst = 108 mg 4,73 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 62,32 % Cl

N (HI. Kjeldahl)

subst = 121,6 mg 4,43 cm^3 H_2SO_4 0,1N 5,10 % N

masse moléculaire dans C_6H_6.

subst = 92,4 mg $\Delta\theta = 0,12$ M tr = 265

C_6H_6 : 14,8705

Nous avions donné comme formule brute de ce produit $C_4H_2Cl_5NO_2$

Calc 64,89 % Cl $CHCl - CCl_2 - CH = CCl_2$

5,11 % N $\quad\quad\quad

Mise en évidence de la formation de NH_4Cl, C_2Cl_6 et $CHCl_2 - CO_2H$

13,5 g NOCl (0,206 mole) R = 1,11
24,2 g $CHCl = CCl_2$ (0,184 mole)

Rapidement on note un dégagement gazeux dans la solution tandis que le liquide devient vert pour devenir jaune-pâle quand l'atmosphère s'éclaircit. On ne note à aucun moment de coloration bleue.

Après 11 mois de réaction on a un liquide jaune-vert et une atmosphère incolore. On remarque aussi quelques cristaux sur les parois et dans le liquide.

Analyse des gaz.

$V_{(0,760)} = 2831\ cm^3$

CO_2 = 21,9 %			
NO = 16,1 %	⟷	9,86 %	N engagé
N_2 = 62 %	⟷	76 %	N engagé
	N organique et NH_4Cl	14,10 %	" "

Ceci tend à prouver encore que le produit azoté formé doit se décomposer sous l'action de NO avec le temps pour donner N_2 et CO_2.

On recueille 31 g de produit liquide et 1 g de cristaux. Le liquide filtré laisse un peu de produit de vilain aspect soluble dans l'eau, non fusible et incombustible.

Dosages.

subst = 27,2 mg

Cl (Na_2O_2 ; potentiomètre)	10,5 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$	54,8 % Cl
N (Kjeldahl)		
Subst = 51,1 mg	8,08cm^3 H_2SO_4 0,1N	22,13 % N
calc pour NH_4Cl	66,3 % Cl	
	26,1 % N	

Ce composé placé sur un verre de montre avec une pastille de NaOH donne un dégagement de NH_3. En solution il donne un précipité

avec le cobaltinitrite. C'est du NH_4Cl impur.

Au sein du liquide placé à 0° pendant 24 heures apparaissent des cristaux incolores. Ceux-ci recristallisés dans l'alcool se subliment à 187°, propriété caractéristique de C_2Cl_6.

Dosage.

Cl (Na_2O_2 ; potentiomètre)

subst = 107,2 mg (porté à 500 cm^3 de solution)

pour 100 cm^3 12,6 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ Cl = 83,45 %

C_2Cl_6 calc Cl = 89,8 %

Le dosage des corps riches en chlore par cette méthode s'avère inexact. Nous l'avons vérifié avec des échantillons de C_2Cl_6, $CHCl_2 - CCl_3$.

Distillation sous pression réduite du liquide.

1) E_{12} = 50 - 54° 12,9 g $CHCl_2 - CCl_3$

2) E_{12} = 75 - 77° 1,9 g $CHClNO_2 - CCl_3$

3) E_{12} = 88 - 90° 3,2 g $CHCl_2 - CO_2H$

(litt E_{12} = 90 - 91°)

Dosage de l'acidité de cette 3ème fraction.

subst = 376,8 mg

30,74 cm^3 NaOHO,1N

1 cm^3 $CHCl_2 - CO_2H$ (0,1N) = 12,9 mg

Poids : $CHCl_2 - CO_2H$ = 12,9 × 30,74 = 396 mg

3ème essai

19,500 g NOCl (0,297 mole)

51,400 g $CHCl = CCl_2$ (0,391 mole) R= 0,94

durée de la réaction : 3 mois.

atmosphère incolore. Liquide vert. Cristaux de NH_4Cl sur les parois.

Analyse des gaz.

$V_{(0,760)}$ = 2090 cm^3

CO_2 = 10,66 %

N_2 = 89,34 % ⟷ 55,9 % N engagé

N organique 44,1 % N engagé et NH_4Cl

Par refroidissement on ne cristallise pas d'hexachloréthane.

Distillation sous pression réduite de 50,8 g de produit liquide.

1) E_{10} = 48-50° 34g $CHCl_2 - CCl_3$

2) E_{10} = 55-60° 5,3g $CHClNO_2 - CCl_3$

3) E_8 = 128-133° 8 g de produit F = 43-44°

$C_4H_2Cl_5NO_2$

4ème essai

18 g NOCl (0,274 mole) (3,850 g N)

47,3 g $CHCl = CCl_2$ (0,36 mole) R = 0,75

Durée de l'essai = 2 mois

atmosphère incolore, liquide bleu-vert.

Analyse des gaz.

$V_{(0,760)}$ = 1934 cm^3

CO_2 = 9,72 % 188 cm^3

NO = 5,55 % 107 cm^3 ⟷ 1,73 % N engagé

N_2 = 84,73 % 1639 cm^3 ⟷ 53,2 % N engagé

N organique 45,07 % " "

On a refermé le ballon.

Il restait dans cette 2ème phase de l'essai.

181,7 cm^3 CO_2

103,2 cm^3 NO

1585,8 cm^3 N_2 + N organique (3,810 g N)

2ème phase de l'essai

Analyse des gaz

V (0,760) = 1881 cm^3

CO_2 = 10,2 % 190 cm^3

NO = 5,41 % 101,8 cm^3 1,65 % N engagé

N_2 = 84,39 % 1689,2 cm^3 53,2 % N engagé

N organique 45,15 % " "

Après 13 jours la composition des gaz est à peu près la même.

3ème phase de l'essai (1 mois d'exposition)

Après prélèvement des gaz pour l'analyse il restait :

185 cm^3 CO_2

98,5 cm^3 NO

1534,5 cm^3 N_2 et N organique (3,770 g N)

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)}$ = 1985 cm^3

CO_2 = 12,69 % 245 cm^3

N_2 = 87,31 % 1740 cm^3 ⟷ 56,3 % N engagé

N organique 43,7 % " "

On note que NO disparaît tandis que croissent les quantités de N_2 et CO_2.

On distille 62,7 g de produit après filtration de NH_4Cl

1) E_{110} = 36-40° E_{750} = 88-90° 9,8g $CHCl = CCl_2$

2) E_{110} = 90-100° E = 154-158° 25,3g $CHCl_2 - CCl_3$

3) E_{10} = 58-70° 12,4g de mélange de $CHCl_2 - CCl_3$ et de $CHClNO_2 - CCl_3$

4) E_8 = 126-128° F = 43-44° 5,6g $C_4H_2Cl_5NO_2$

FORMATION DE CO_2

Nous avons remarqué la formation de CO_2 avec la durée du temps de réaction lorsqu'on se trouve en présence d'un excès de NO ou NOCl. Nous avons tenté d'expliquer cette formation par l'action de NO sur le trichloréthylène ou le composé $CHClNO-CCl_3$.

1) Action de NO sur le trichloréthylène.

Nous avons préparé NO par la méthode classique avec $NaNO_2$ et $FeSO_4$ acidifié par H_2SO_4, puis stocké le gaz dans un gazomètre où les traces de N_2O_4 éventuelles disparaissent. Ce gaz est alors séché pendant 24 heures sur du $CaCl_2$ dans un ballon avant d'être mis en réaction.

1er essai

5g CHCl = CCl_2 (0,038 mole)

216,1 cm^3 NO à 97,2 % de pureté

c.a.d. 210 cm^3NO (0,0093 mole)

Le trichloréthylène étant introduit en ampoule dans le tube à réaction, nous y faisons le vide avec une pompe à huile puis nous relions le ballon-réservoir à NO au tube à remplir par l'intermédiaire de la burette à gaz qui sert de volant et permet de mesurer la pression du gaz introduit. On scelle alors le tube en restant légèrement en-dessous de la pression atmosphérique. (Quelques cm de Hg).

Après 20 jours de réaction l'atmosphère est toujours incolore après avoir été légèrement jaune (aspect de NOCl), mais le liquide est devenu bleu après avoir été vert.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)}$ = 103 cm^3

le volume des gaz a fortement diminué.

CO_2 = 17,60 %

NO = 10 %

N_2 = 72,4 %

4,9 % NO n'a pas réagi ; 70,95 % a donné N_2 et 24,15 % du NO se serait fixé.

2ème essai

40g CHCl = CCl_2

1723 cm^3 NO et 144 cm^3 N_2.

Après une journée de réaction à la lumière solaire l'atmosphère est légèrement teintée de NOCl. Par la suite le liquide verdit puis devient bleu. Après un mois de réaction l'atmosphère est redevenue incolore.

Analyse des gaz.

$V_{(0,760)}$ = 1015 cm^3

HCl = 8,94 % (aucune odeur $COCl_2$ dans les gaz)

CO_2 = 14,7 %

CO = 14,21 %

N_2 = 62,15 %

Bilan de l'azote.

Volume NO engagé = 1723 cm^3 Volume N_2 = 630,8 cm^3

" N_2 " = 144 cm^3 Volume N_2 (venant de NO)= 486,8 cm^3

Volume NO qui serait fixé = 1723 - (2 x 486,8) = 749,4 cm^3

Par distillation on recueille du trichloréthylène et un composé F = 43° identique à celui formé avec NOCl. Ce composé distille à E_6 = 120-123°.

2) Action de NO sur $CHClNO-CCl_3$

267,2 cm^3NO + 7,7 cm^3N_2 (impureté)

2,112 g d'un mélange de $CHCl_2 - CCl_3$ et $CHClNO - CCl_3$ obtenu par action de NOCl sur le trichloréthylène.

Après une journée de réaction on note une légère atmosphère de NOCl et un liquide moins bleu. On laisse la réaction se prolonger 20 jours. L'atmosphère est devenue incolore et le liquide vert-pâle.

Analyse des gaz.

$V_{(0,760)}$ = 223,3 cm^3

CO_2 = 11,45 % : 25,6 cm^3

NO = 45,83 % : 102,3 cm^3

N_2 = 42,72 % : 95,4 cm^3

102,3 cm^3 NO n'ont pas réagi (38,2 % NO engagé)

95,4-(7,7 impureté) = 87,7 cm^3 d'azote ont été formés partiellement suivant la réaction :

$$CHClNO - CCl_3 + NO \longrightarrow \frac{1}{2}N_2 + CHClNO_2 - CCl_3$$

et d'autre part lors de la formation de CO_2 qui doit être accompagnée de celle de N_2.

3) Action de N_2O_4 sur $CHCl = CCl_2$

4,249g N_2O_4 (0,046 mole)

12,5g $CHCl = CCl_2$ (0,095 mole).

1ère phase de l'essai

Après une demi-heure de réaction la masse est portée spontanément à 50°. Le liquide jaune au départ devient rouge (aspect de NOCl en solution).

Analyse des gaz.

$V_{(0,760)}$ = 301,5 cm^3

soluble NaOH : 81,43 %

NO : 12,57 %

N_2 : 6 %

Dans la partie des gaz soluble dans la NaOH on dose des chlorures.
Il y a donc un gaz chloré sans doute NOCl car le gaz est jaune-paille et la solution rouge. Ceci représenterait alors 42,83 % des gaz.

2ème phase de l'essai

Nous avons refermé ce tube et laissé se poursuivre la réaction jusqu'à disparition de l'atmosphère de NOCl. Nous laissons encore

4 jours en réaction. L'atmosphère est incolore. Il n'y a donc ni NOCl ni N_2O_4 et le liquide est bleu avec un peu de solide blanc en suspension.

Analyse des gaz.

$V_{(0,760)} = 294,5\ cm^3$

$CO_2 = 77,82\ \%$

$NO = 2,71\ \%$

$N_2 = 19,47\ \%$

Le gaz soluble NaOH trouble l'eau de chaux et n'est pas chloré. C'est donc bien CO_2.

Dans cet essai on note donc la formation importante de CO_2 par action de $CHCl = CCl_2$ sur N_2O_4. Il faut noter aussi la formation passagère de NOCl. Les autres produits obtenus dans cette réaction ont été étudiés par BURROWS et HUNTER (68).

Ils obtiennent un petit dépôt d'acide oxalique et une huile jaune fortement lacrymogène et qui réagit avec la KOH et donne $KC(NO_2)_2 - C(NO_2)_2K$.

Avec HNO_3 fumant il obtient $CCl_2(NO_2)_2$ et un peu de chloropicrine.

INFLUENCE DES RADIATIONS SUR LA REACTION

Nous avons constaté que seules les radiations solaires favorisent la réaction.

Un tube placé à l'obscurité pendant 3 mois n'a donné lieu à aucune réaction.

Un autre tube exposé sous une lampe à ultra-violets donnant des radiations de $\lambda = 3650$ Å ne donne lieu à aucune réaction non plus.

Les radiations visibles de 4300-5800Å favorisent la dissociation de NOCl comme l'ont montré DUHAUT et BAUMGARTNER (55). Par contre entre 6000 et 7500 Å celle-ci est faible et elle est nulle au-dessus.

METZGER et MÜLLER (69) qui font agir un mélange de Cl_2 et NO sur des carbures aliphatiques ou cyclaniques obtiennent des dérivés nitrosés sous l'influence des rayons ultra-violets proches de 3800-4200 Å.

ACTION DE NOCl SUR LE CHLORURE D'HYDROXYLAMMONIUM

0,300g NOCl (0,0045 mole)

0,364g NH_2OH,HCl (0,0052 mole)

durée de la réaction : 5 jours en tube scellé.
atmosphère incolore, goutelettes d'eau, disparition des cristaux.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)}$ = 268 cm^3
HCl = 54,7 %
N_2O = 41,0 % ⟷ 137,2 mg N engagé.

N engagé calc. 136 mg

Tout l'azote passe donc en N_2O.

$$NH_2OH,HCl + NOCl \longrightarrow N_2O + 2\,HCl + H_2O$$

Il n'y a aucune trace de NH_4Cl.

RHEINBOLDT (61) signalait la formation de NH_4Cl dans la décomposition lente du chloro-2 nitroso-2 propane, $CH_3-CClNO-CH_3$. Nous avons fait des essais qui nous ont conduit au même résultat.

ESSAI DE SYNTHÈSE DU COMPOSÉ $C_4H_2Cl_5NO_2$

Nous avons essayé de faire agir le chlorure de nitrosyle sur l'hexachlorobutène obtenu par dimérisation du trichloréthylène.

Nous avons préparé l'hexachlorobutène $CHCl_2 - CCl_2 - CH = CCl_2$ suivant les indications de HENNE (70) et INAMOTO (71,72) par dimérisation du trichloréthylène.

100g de $CHCl = CCl_2$ sont chauffés à reflux pendant 4 heures en présence de 1g de peroxyde de benzoyle. Un fort éclairage favorise la

réaction mais pas les rayons ultra-violets.

Par distillation on recueille 10g de dimère.

E_{12} = 107 - 108° (litt E_{10} = 104 - 105°)

n_D^{18} = 1,5461 (litt n_D^{20} = 1,5461)

D_{18}^{18} = 1,660 (litt D_{20} = 1,6727)

Rm calc : 49,42 tr : 50,23

4,5g d'hexachlorobutène (0,017 mole)

1,129g NOCl (0,017 mole)

sont exposés 3 semaines à la lumière solaire.

Analyse des gaz.

$V_{(0,760)}$ = 228 cm^3

NOCl = 30,19 % ⟷ 17,80 % N engagé

NO = 60,0 % ⟷ 35,42 % " "

N_2 = 9,81 % ⟷ 11,60 % " "

35,18 % N orga. ou plutôt
dissous à l'état de NOCl

Nous distillons 2 fractions.

1) E_{10} = 107 - 110°

2) E_{10} = 120 - 135° (1,06 % N)

Ces composés ne sont que faiblement azotés et ne correspondent pas au produit attendu.

CHAPITRE II

ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR LE TETRACHLORETHYLENE

1) Par chauffage entre 100 et 150° avec un four électrique à enroulement et à l'obscurité.

Le mode opératoire est le même que celui suivi pour étudier l'action du trichloréthylène.

1er essai

0,538g NOCl (0,0082 mole) R = 0,37

3,614g $CCl_2 = CCl_2$ (0,0022 mole)

T° = 120° Durée : 22 heures.

Il reste du chlorure de nitrosyle et le liquide est orangé.

Analyse des gaz.

$V_{(0,760)} = 181,2\ cm^3$

NOCl = 31,6 % ⟷ 30 % d'N engagé

NO = 64,0 % ⟷ 61,5 % " "

N_2 = 4,4 % ⟷ 8,5 % " "

Il n'y a pas d'azote fixé mais simplement du chlore.

2ème essai

1,015g NOCl (0,015 mole) R = 0,89

2,801g $CCl_2 = CCl_2$ (0,017 mole)

T° = 130° Durée : 18 heures.

L'atmosphère de NOCl n'a pas entièrement disparu et le liquide est jaune-orangé.

Analyse des gaz.

$V_{(0,760)}$ = 296 cm^3

NOCl = 35,15 % ⟷ 29,97 % d'N engagé

NO = 62,35 % ⟷ 53,10 % " "

N_2 = 2,5 % ⟷ 4,23 % " "

On ne trouve pas d'azote fixé par le produit liquide. Le produit obtenu donne des cristaux d'hexachloréthane par refroidissement.

Au four électrique entre 100 et 150°, la réaction ne donne que de l'hexachloréthane et dégagement de NO. NOCl n'agit ici aussi que comme agent chlorant.

2) Réaction en tube scellé à la lumière solaire et à température ordinaire.

Nous avons opéré en tube scellé pour étudier les gaz et dans des ballons de 2 litres pour obtenir des quantités assez importantes de produits.

ETUDE DES GAZ DE LA REACTION

1er essai

1,436g NOCl (0,021 mole) R = 0,48

7,5g $CCl_2=CCl_2$ (0,045 mole)

Lorsque les réactifs sont en contact on note une atmosphère de NOCl et une solution rouge. Le liquide commence à verdir au bout de quelques heures d'exposition à la lumière solaire. En quelques jours le liquide devient bleu mais il reste encore un peu de NOCl. Après 20 jours l'atmosphère est incolore et dans le liquide bleu on aperçoit quelques cristaux de C_2Cl_6.

Analyse des gaz.

$V_{(0,760)}$ = 140 cm^3

NO = 45,7 % ⟷ 13,02 % d'N engagé

N_2 = 54,3 % ⟷ 30,91 % " "

N organique 56,05 % " "

Le gaz est surtout constitué par NO et N_2, tandis qu'il y a formation de produit nitrosé.

2ème essai

Evolution des gaz au cours de l'essai.

1,3g NOCl (0,0198 mole) (0,258g N) R = 0,94

3,5g $CCl_2 = CCl_2$ (0,0210 mole)

1ère phase

Après une journée de réaction on a des cristaux bleus et une atmosphère de NOCl.

Analyse des gaz.

$V_{(0,760)}$ = 332,2 cm^3

NOCl = 50,8 % ⟷ 37,92 % d'N engagé.

NO = 46,9 % ⟷ 35,0 % " "

N_2 = 2,3 % ⟷ 3,38 % " "

N organique ou NOCl dissous 22,7 % " "

On remarque la très faible quantité de N_2 formé au début de la réaction.

2ème phase

Après les prélèvements pour analyse il reste : 202,7 cm^3 de gaz

103 cm^3 NOCl
95 cm^3 NO
4,7 cm^3 N_2
+ N organique et NOCl dissous

(0,194g N) R = 0,66

Après 3 jours de réaction nous avons des cristaux bleus et encore un peu de NOCl.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)}$ = 178,7 cm^3

NOCl = 8,7 %	15,5 cm^3	⟷ 4,92 % d'N engagé.
NO = 84,99 %	151,8 cm^3	⟷ 48,52 % " "
N_2 = 6,31 %	11,4 cm^3	⟷ 7,21 % " "
	N organique ou NOCl dissous	39,35 % " "

Le NOCl a presque disparu. Il s'est formé un peu de N_2 mais surtout NO.

3ème phase

Nous avons refermé ce tube et réexposé à la lumière. Nous avons prélevé 36,6 cm^3 de gaz. Il reste 140,1 cm^3 dont

12,2 cm^3	NOCl		
119 cm^3	NO	(0,171g N)	R = 0,58
8,9 cm^3	N_2		
140,1 cm^3			
N organique ou NOCl dissous.			

Nous ouvrons ce tube après 11 jours. L'atmosphère est alors entièrement incolore.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)}$ = 108,6 cm^3

NO = 87,02 %	94,8 cm^3	⟷ 34,40 % d'N engagé
N_2 = 12,98 %	13,8 cm^3	⟷ 10,22 % " "
	N organique	55,38 % " "

On note la disparition totale de NOCl tandis que les proportions d'azote organique et de N_2 croissent. Le volume de NO a diminué.

3ème essai

1,655g NOCl (0,025 mole)

4,377g $CCl_2=CCl_2$ (0,026 mole) R = 0,96

Le liquide est brun-vert au bout de 48 heures.
Au bout de 6 jours on ouvre le tube. Il y a encore un peu de NOCl. Le liquide est bleu-vert et il y a quelques cristaux.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)}$ = 292,8 cm^3

NOCl = 17,15 % ⟷ 8,87%d'N engagé
(et éventuellement un peu de CO_2)

NO = 62,9 % ⟷ 32,5 % " "

N_2 = 19,95 % ⟷ 20,6 % " "

N organique ou NOCl dissous 38,1 % " "

Dosage de l'azote sur le produit brut:N(Hl.Kjeldahl)
subst : 101,5 mg 1,49 $cm^3 H_2SO_4$ 0,1N %N = 2,06 %

4ème essai

Formation de CO_2 avec un excès de NOCl et l'augmentation de la durée de l'essai.

2,115g NOCl (0,032 mole) R = 1,33

4g $CCl_2=CCl_2$ (0,024 mole)

Durée de la réaction : 3 mois.

Il y a encore un peu de NOCl et un solide bleu.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)}$ = 481 cm^3

soluble NaOH 40 % froide : 22,72 %

NO : 38,9 %

N_2 : 38,31 %

Dosage Cl^- sur la solution de NaOH.

$AgNO_3 \quad \frac{N}{25} : 9,5\ cm^3$

Poids de Cl^- contenu dans le volume des gaz absorbés par NaOH,
$(18,9\ cm^3_{(0,760)}) = 9,5 \times 1,42 = 13,5$ mg

Poids de chlore si on a 18,9 cm^3 NOCl

$$= \frac{18,9 \times 3,55}{22.400} = 29,9 \text{ mg}$$

NOCl dans les 18,9 cm^3 absorbés par NaOH $= \frac{13,5}{29,9} = 45,1\ \%$

NOCl dans les gaz $= 45,1 \times 22,72 = 10,24\ \%$

CO_2 $= 54,9 \times 22,72 = 12,48\ \%$

D'où la composition centésimale des gaz :

NOCl	: 10,24 %	⟷	6,86 % d'N engagé.
CO_2	: 12,48 %		
NO	: 38,9 %	⟷	25,86 % " "
N_2	: 38,31 %	⟷	50,88 % " "
	N organique		16,4 % " "

Dosage N sur le produit brut.
(Hl. Kjeldahl)
subst : 224,6 mg 2,85 cm^3 H_2SO_4 0,1N %N = 1,77 %

5g de produits contiennent 85 mg d'azote.
N organique calculé d'après l'analyse des gaz : 74 mg d'azote.

Avec 4 moles de NOCl pour 3 moles de tétrachloréthylène on n'obtient pas de dérivé nitré et la proportion d'azote fixée va en diminuant. La formation de CO_2 devient par contre assez importante. Elle s'accompagne de l'augmentation de la proportion d'azote.

5ème essai

Formation d'hexachloréthane seul avec un excès de NOCl.

2,805g NOCl (0,043 mole) R = 3,3

2,21g $CCl_2=CCl_2$

Durée de la réaction : 2 mois.

Nous avons opéré ici avec NOCl en grand excès. A aucun moment on n'a vu de coloration bleue. En fin de réaction on arrive à un magma cristallisé imprégné de NOCl.

Analyse des gaz :

Nous n'avons pu mesurer le volume des gaz à l'aide de la burette à cause de la forte pression.

Composition centésimale.

NOCl : 42,7 % (éventuellement mélangé à un peu de CO_2)

NO : 48,0 %

N_2 : 9,3 %

Dosage N sur le produit brut presque incolore obtenu. (HI.Kjeldahl)

subst : 224,3 mg 0,68 cm^3 H_2SO_4 0,1N 0,42 %N

Le produit n'est pratiquement pas azoté. Par lavage avec de l'alcool on obtient de l'hexachloréthane pur.

Un tableau rend compte de tous les essais effectués.

Tableau 5

ÉTUDE DES PRODUITS SOLIDES ET LIQUIDES DE LA RÉACTION

Nous avons opéré dans des ballons de 2 litres en introduisant les réactifs dans des ampoules.

1er essai

11,8g NOCl (0,18 mole) R = 0,75

40 g $CCl_2=CCl_2$ (0,24 mole)

Dans cet essai nous avons suivi l'évolution des gaz.

1ère phase

On a après 3 mois une masse de cristaux bleus et une atmosphère incolore.

Poids NOCl en grammes	Poids CCl_2 = CCl_2	R	Composition centésimale				Bilan de l'azote				Durée de l'essai	$V_{(0,760)}$ pour 10g NOCl
			% NOCl	% CO_2	% NO	% N_2	% N ↓ NOCl	% N ↓ NO	% N ↓ N_2	% N ↓ N orga ou NOCl dissous		
2,272	15	0,38	0,35	0	63,7	35,8	0	17,3	19,5	63,2	12 jours	933
1,436	7,5	0,46	0	0	45,7	54,3	0	13,02	30,91	56,05	23 jours	974
0,802	3,5	0,58	0	0	87,02	12,98	0	34,40	10,22	55,38	11 jours	1354
0,915	3,5	0,66	8,7	0	84,99	6,31	4,92	48,52	7,21	39,35	3 jours	1954
1,3	3,5	0,94	50,8	0	46,9	2,3	37,92	35,0	3,38	22,7	24 heures	2555
1,655	4,373	0,95	17,15	0	62,9	19,95	8,87	32,5	20,60	38	7 jours	1770
1,044	2,656	1	0,37	0	89,33	10,3	2,01	48,4	11,3	38,3	6 jours	1877
2,115	4	1,33	10,24	12,48	38,9	38,31	6,86	25,86	50,88	16,4	3 mois	2274
2,805	2,21	3,3	42,7	-	48	9,3	-	-	-	0	2 mois	-

TABLEAU 5

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)} = 1294\ cm^3$

Composition centésimale :

CO_2 : 27,3 %

NO : 11,4 % ⟷ 3,65 % de N engagé

N_2 : 61,4 % ⟷ 39,37 % " "

N organique 56,98 % " "

2ème phase

On a fait le vide dans le ballon puis introduit une quantité connue de NOCl : (2,948g NOCl).

Au bout de 8 jours le chlorure de nitrosyle a entièrement disparu.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)} = 1318\ cm^3$

Le volume des gaz est important bien que la quantité de NOCl soit faible.

CO_2 : 11,72 %

NO : 76,20 % 2,936g NOCl

N_2 : 12,08 % 0,931g "

3,867g "

N engagé en NOCl = 0,630g

N organique = 1,466g

2,096g

N des gaz après réaction :

en NOCl = 32 mg

en NO = 627 mg

en N_2 = 198 mg

857 mg

Il n'y a donc pas eu fixation d'azote, mais même départ dans les gaz d'une partie de l'azote précédemment fixée sous forme organique.

Le mélange bleu obtenu est dissous dans 30 cm^3 de ligroïne.

Par cristallisation on recueille un produit bleu azoté.

Dosage d'azote (Hl,Kjeldahl).

subst : 276 mg 2,37 $cm^3 H_2SO_4$ 0,1N 1,20 %N

Une deuxième cristallisation nous donne un produit plus bleu.

Dosage d'azote (HI.Kjeldahl)

subst : 115,5 mg 2,31 $cm^3 H_2SO_4$ 0,1N 2,81 %N

On obtient un produit enrichi mais le composé $CCl_3 - CCl_2NO$ renferme 6,04 %N. D'autres cristallisations n'ont pas augmenté beaucoup la teneur en azote.

Par distillation du résidu on recueille un produit incolore $E_{13} = 95\text{-}100°$.

Ce produit cristallisé dans l'alcool fond à 90°.

Dosages : N (HI.Kjeldahl).

subst : 94,1 mg 2,26 $cm^3 H_2SO_4$ 0,1N 3,36 %N

Cl (Na_2O_2 potentiomètre)

subst : 51,3 mg 27,75 $cm^3 AgNO_3 \frac{N}{25}$ 76,8 %Cl

Par cristallisation fractionnée nous n'arrivons pas à obtenir $CCl_3 - CCl_2NO$ qui est accompagné de C_2Cl_6.

2ème essai

Essai de séparation de CCl_3-CCl_2NO et C_2Cl_6 par sublimation fractionnée.

Dans cet essai nous avons aussi suivi l'évolution des gaz.

10,4g NOCl (0,158 mole) R = 0,75

35g $CCl_2 = CCl_2$ (0,21 mole)

1ère phase

Après 2 mois l'atmosphère est incolore et les cristaux bleus.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)} = 1706\ cm^3$

CO_2 : 9,45 %

NO : 66,9 % ⟷ 32,09 % de N engagé

N_2 : 23,65 % ⟷ 22,68 % " "

N organique 45,23 % " "

Nous avons alors refermé ce ballon et réexposé à la lumière pendant 1 mois.

2ème phase

Il reste après l'analyse 1656,8 cm^3 de gaz.

164,8 cm^3 CO_2

1100 cm^3 NO

392 cm^3 N_2

et N organique (2,190g d'N) R = 0,74

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)} = 1436\ cm^3$

278 cm^3 CO_2 : 19,38 %

586 cm^3 NO : 40,87 % ⟷ 16,76 % de N engagé

572 cm^3 N_2 : 39,75 % ⟷ 32,61 % " "

N organique 50,63 % " "

NO a donc donné N_2 en oxydant un produit en CO_2.

Pour séparer le produit nitrosé de l'hexachloréthane nous avons essayé de faire une sublimation fractionnée. Nous avons opéré sous vide (200 mm) dans un grand tube muni d'un réfrigérant à l'intérieur et en chauffant à 50°. Par ce procédé on obtient des cristaux bleus identiques à ceux de la réaction. On n'arrive donc pas ainsi au résultat attendu.

Au fond du tube en fin de sublimation on recueille du produit cristallisé F = 90°.

3ème essai

Etude du produit F = 90°.

15,3g NOCl (0,23 mole)

33,5g $CCl_2 = CCl_2$ (0,197 mole) R = 1,16

Après un mois d'ensoleillement intense le mélange solide est bleu et l'atmosphère de NOCl a presque disparu.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)} = 2392\ cm^3$

CO_2 : 10,86 %

NO : 11,98 % ⟷ 5,47 % de N engagé

N_2 : 77,16 % ⟷ 70,54 % " "

N organique 24,18 % " "

Dosage N sur le produit brut (43g)

subst : 168,7 mg 2,14 cm^3 H_2SO_4 0,1N 1,77 %N

N orga dosé : 43 x 1,77 = 762 mg

N calc d'après l'analyse des gaz = 790 mg

On sépare par cristallisation un produit bleu, puis enfin un liquide visqueux qui, distillé, cristallise : F = 90°

Analyse de ce produit :

Dosage N (Hl.Kejeldahl)

subst : 51 mg 1,32 cm^3 H_2SO_4 0,1N 3,62 %N

Dosage Cl (Na_2O_2 + potentiomètre)

subst : 49,7 mg 26,4 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 75,42 % Cl

Masse moléculaire de ce produit dans C_6H_6.

subst : 199 mg $\Delta\theta = 0,385$

Masse C_6H_6 : 6,572g

M tr : = 407

Nous avons pensé à un composé ayant pour formule brute

C_4Cl_9NO M = 397,5 N = 3,5 %

Cl = 80,3 %

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)} = 1706\ cm^3$

CO_2 : 9,45 %

NO : 66,9 % ⟷ 32,09 % de N engagé

N_2 : 23,65 % ⟷ 22,68 % " "

N organique 45,23 % " "

Nous avons alors refermé ce ballon et réexposé à la lumière pendant 1 mois.

2ème phase

Il reste après l'analyse 1656,8 cm^3 de gaz.

164,8 cm^3 CO_2

1100 cm^3 NO

392 cm^3 N_2

(2,190g d'N) R = 0,74

et N organique

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)} = 1436\ cm^3$

278 cm^3 CO_2 : 19,38 %

586 cm^3 NO : 40,87 % ⟷ 16,76 % de N engagé

572 cm^3 N_2 : 39,75 % ⟷ 32,61 % " "

N organique 50,63 % " "

NO a donc donné N_2 en oxydant un produit en CO_2.

Pour séparer le produit nitrosé de l'hexachloréthane nous avons essayé de faire une sublimation fractionnée. Nous avons opéré sous vide (200 mm) dans un grand tube muni d'un réfrigérant à l'intérieur et en chauffant à 50°. Par ce procédé on obtient des cristaux bleus identiques à ceux de la réaction. On n'arrive donc pas ainsi au résultat attendu.

Au fond du tube en fin de sublimation on recueille du produit cristallisé F = 90°.

3ème essai

Etude du produit F = 90°.

15,3g NOCl (0,23 mole)

33,5g $CCl_2 = CCl_2$ (0,197 mole) R = 1,16

Après un mois d'ensoleillement intense le mélange solide est bleu et l'atmosphère de NOCl a presque disparu.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)} = 2392\ cm^3$

CO_2 : 10,86 %

NO : 11,98 % ⟷ 5,47 % de N engagé

N_2 : 77,16 % ⟷ 70,54 % " "

N organique 24,18 % " "

Dosage N sur le produit brut (43g)

subst : 168,7 mg 2,14 $cm^3 H_2SO_4$ 0,1N 1,77 %N

N orga dosé : 43 x 1,77 = 762 mg

N calc d'après l'analyse des gaz = 790 mg

On sépare par cristallisation un produit bleu, puis enfin un liquide visqueux qui, distillé, cristallise : F = 90°

Analyse de ce produit :

Dosage N (MI.Kejeldahl)

subst : 51 mg 1,32 $cm^3 H_2SO_4$ 0,1N 3,62 %N

Dosage Cl (Na_2O_2 + potentiomètre)

subst : 49,7 mg 26,4 $cm^3 AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ 75,42 % Cl

Masse moléculaire de ce produit dans C_6H_6.

subst : 199 mg $\Delta\theta = 0,385$

Masse C_6H_6 : 6,572g

M tr : = 407

Nous avons pensé à un composé ayant pour formule brute

C_4Cl_9NO M = 397,5 N = 3,5 %

Cl = 80,3 %

4ème essai

$4\ NOCl + 3\ CCl_2 = CCl_2$

Importante formation de CO_2

Dans cet essai nous avons opéré avec 4 NOCl pour 3 $CCl_2 = CCl_2$.
Ce n'est qu'après 12 mois que tout le chlorure de nitrosyle a disparu.
L'atmosphère est devenue incolore et la masse cristallisée est bleue.
Au début nous avons noté un dégagement gazeux au sein du liquide.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)} = 3775\ cm^3$

$CO_2 = 31,32\ \%$

$NO = 19,8\ \% \longleftrightarrow 9,47\ \%$ de N engagé

$N_2 = 48,88\ \% \longleftrightarrow 46,83\ \%$ " "

N organique $43,7\ \%$ " "

On recueille 59g de produit bleu cristallisé

Dosage N : (HI.Kjeldahl)

subst : 708 mg $\qquad$ $12,75\ cm^3\ H_2SO_4\ 0,I\ N \qquad 2,52\ \%N.$

Dans cet essai on remarque l'importante formation de CO_2.

Les résultats obtenus dans d'autres essais ou décrits ici, sont consignés dans le tableau 6.

MISE EN EVIDENCE DE $CCl_3 - CCl_2NO$ ET STABILITE

1) Hydrogénation du mélange C_2Cl_6 et CCl_3-CCl_2NO en présence de nickel de Raney.

8g de mélange cristallisé dans la ligroïne et titrant 1,52 %N sont dissous dans 130 cm^3 de CH_3OH (environ 25 % de CCl_3-CCl_2NO dans le mélange).

Du nickel de Raney obtenu à partir de 7g d'alliage sert de catalyseur. On opère sous 42 kg d'hydrogène. La réaction s'amorce spontanément et la température s'élève un peu (32°). On chauffe à 50° ensuite pendant 2 heures.

Poids NOCl en g	Poids C_2Cl_4 en g	R	Composition centésimale				Bilan de l'azote				Durée de l'essai	$V_{(0,760)}$ pour 10g NOCl
			% NOCl	% CO_2	% NO	% N_2	% N engagé en NOCl	% N en NO	% N en N_2	% N orga		
10,236	35	0,74	0	19,38	40,87	39,75	0	16,76	32,61	50,63	4 mois	1402
10,4	35	0,75	0	9,45	66,9	23,65	0	32,09	22,68	45,23	2 mois $\frac{1}{2}$	1640
11,8	40	0,75	0	27,3	11,4	61,4	0	3,65	39,37	56,98	3 mois	1096
13,6	46	0,75	0	35,3	4,04	60,6	0	1,56	47,1	51,34	8 mois	1330
15,3	33,5	1,16	0	10,63	11,98	77,16	0	5,47	70,54	24,18	12 mois	1563
23	47,3	1,33	0	31,32	19,8	48,88	0	9,47	46,83	43,7	12 mois	1641

TABLEAU 6

On dose les chlorures dans la solution verte obtenue : 4,5g de chlorure dosé.

Poids de chlore engagé = 6,5g

68,5 % du chlore est déplacé.

L'hexachloréthane doit donner de l'éthane ou des dérivés chlorés de cet hydrocarbure.

Pour isoler l'éthylamine en solution nous avons distillé le méthanol puis additionné d'un excès de NaOH pour libérer la base. Afin d'éliminer l'hydroxyde de nickel formé nous entraînons l'amine à la vapeur d'eau et la recueillons dans une solution de HCl. La quantité d'éthylamine étant très faible nous l'avons caractérisée par l'intermédiaire de son dérivé p.toluène sulfonylé.

La solution de chlorhydrate d'éthylamine est additionnée d'un excès de NaOH 2N, puis on ajoute 1g de p.toluène sulfochlorure et agite dans un flacon bouché. On chauffe ensuite à l'ébullition jusqu'à disparition du sulfochlorure en excès. On précipite le sulfonamide en passant en milieu acide.

Cristallisé dans l'alcool on recueille 800 mg de produit F = 63-64° (litt : 62-63°).

Essai de mélange avec du dérivé préparé à partir d'éthylamine: pas de dépression du point de fusion.

Dosage (N.Kjeldahl)

subst : 96,1 mg 4,67 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 6,80 %

calc pour $C_9H_{13}NO_2S$ N : 7,03 %

2) Stabilité de $CCl_3 - CCl_2NO$

a) Action de NOCl sur $CCl_3 - CCl_2NO$.

Nous avions déjà constaté qu'un gros excès de chlorure de nitrosyle sur le tétrachloréthylène (3 moles pour I mole) ne donne pas de produit organique azoté.

1er essai

3,186g de mélange (C_2Cl_6 + CCl_3 - CCl_2NO) titrant 1,87 %N

soit 59,2 mg de N. (0,0042 mole)

et 0,245g NOCl (0,0037 mole)

Les réactifs sont introduits en ampoules dans un tube que l'on scelle sous vide.

Après 2 mois de réaction la coloration bleue a presque disparu. Il reste encore un peu de NOCl.

Nous analysons les gaz :

$V_{(0,760)} = 148\ cm^3$

Volume NOCl engagé : 85 cm^3

Composition centésimale :

NOCl : 47,2 % 69,2 cm^3 (il n'y a pas de CO_2)

NO : 52,8 % 79 cm^3

Une partie de NO vient donc de CCl_3-CCl_2NO

N organique engagé : 1,87 x 3,186 = 59,2 mg

Dosage de N sur le produit brut après réaction (Ml.Kjeldahl)

subst : 609,7 mg 3,5 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 0,80 %

N organique restant # 0,8 x 3,186 = 25,4 mg de N

NO ne provenant pas de NOCl : 148-85 = 63cm^3 $\longleftrightarrow$ 39,3 mg de N

64,7 mg de N

Les cristaux presque incolores obtenus se subliment à F = 187°.

Ce n'est donc que de l'hexachloréthane.

On a donc la réaction :

$$CCl_3 - CCl_2NO + NOCl \longrightarrow C_2Cl_6 + 2NO$$

2ème essai

0,932g NOCl (0,014 mole)

3g de mélange de C_2Cl_6 et CCl_3 - CCl_2NO (1,67 %N) (0,0036 mole

Durée de l'essai : 2 mois

Il reste du NOCl; mais la teinte bleue du produit est moins accentuée.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)} = 372,3\ cm^3$

Volume NOCl engagé = 318,6 cm^3

Le volume des gaz a donc augmenté.

NOCl = 75,3 % : 280 cm^3 de NOCl (il n'y a pas de CO_2)

NO = 24,7 % : 92,3cm^3 de NO

Nous avons vérifié l'absence de CO_2 en dosant le chlorure et l'azote par DEVARDA dans la fraction soluble NaOH.

52,7 $cm^3_{(0,760)}$ de gaz sont absorbés par la NaOH 40 % froide. Nous portons cette solution à 250 cm^3.

Dosage N par DEVARDA sur 50 cm^3.

4,74 cm^3 H_2SO_4 (0,1N)

Poids de N dosé = 33,18 mg

Poids de N calculé pour NOCl = $\frac{52,7 \times 1,4}{22.400}$ = 32,9 mg

Dosage des chlorures sur 50 cm^3 de cette solution

11,5 cm^3 Ag NO_3 $\frac{N}{25}$

Poids Cl^- dosé = 81,7 mg

Poids Cl^- calculé pour NOCl = 83,5 mg

Le gaz soluble dans NaOH 40 % est donc bien constitué seulement par NOCl.

Nous avons pu établir le bilan de l'azote :

N organique engagé :

1,67 x 3 = 50,1 mg de N

NO ne provenant pas de NOCl

372,3 - 318,6 = 55,7 cm^3 $\longleftrightarrow$ 34,8 mg de N.

Dosage N sur le produit après réaction (Hl.Kjeldahl)

subst : 284,8 mg 1,03 cm^3 H_2SO_4 (0,1N) N : 0,5 %

N organique restant après réaction :

3 x 0,5 = 15 mg de N

N venant du produit nitrosé
+ N organique restant = 49,8 mg de N

b) Action du chlore sur $CCl_3 - CCl_2NO$

Dans un tube nous avons introduit une ampoule de 3g de produit azoté (mélange C_2Cl_6+CCl_3-CCl_2NO ; N : 1,67 %) soit (0,0035 mole)

Après avoir réalisé le vide dans ce tube nous l'avons relié à un ballon-réservoir de chlore. Ce chlore a été séché au préalable sur H_2SO_4.

Volume des gaz introduit = 166,5 cm^3.

Nous avons analysé ce gaz qui renferme :

160,5 cm^3 de chlore et 6 cm^3 de résidu non absorbables par NaOH. (3,6 % d'impuretés).

Durée de l'essai : 1 mois $\frac{1}{2}$.

A la fin de l'essai le composé est moins bleu et la coloration du gaz plus jaune fait penser à la présence de NOCl.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)}$ = 164,7 cm^3

Le volume des gaz n'a donc pas changé. En effet la formation de NOCl suivant la réaction :

$$CCl_3 - CCl_2NO + Cl_2 \longrightarrow C_2Cl_6 + NOCl$$

ne donne pas lieu à une variation de volume.

Composition centésimale des gaz :

$NOCl + Cl_2$: 96,4 %

Résidu (N_2) : 3,6 % : Ce résidu n'a pas changé.

Nous avons estimé ces 2 composés en dosant nitrites et nitrates d'une part et chlorures d'autre part dans la solution sodique.

NOCl : 16,54 % : 31,7 cm^3

Cl_2 : 67,46 % : 129,5 cm^3

Bilan du chlore :

Cl_2 introduit : 508,7 mg

Cl en NOCl : 50,2 mg (0,0014 at de Cl)

Cl en Cl_2 restant : 410 mg

Cl dans les gaz : 460,2 mg

Cl fixé = 508,7 - 460,2 = 48,5 mg (0,0013 at.de Cl)

Bilan de l'azote :

N engagé = 1,67 x 3 = 50,1 mg

N du NOCl formé = 13,8 mg (0,0014 mole)

N organique restant = 30,3 mg

Le nombre de molécule de chlore fixé est le même que celui de NOCl formé. Il y a donc bien remplacement de NO par un atome de chlore et diminution de l'azote fixé.

Dosage de N sur le produit après réaction (HI;Kjeldahl)

subst : 404,2 mg 2,68 cm^3 H_2SO_4 0,IN 0,92 %N

N organique encore fixé ## 0,92 x 3 = 27,6 mg

c) Décomposition par la chaleur.

1er essai

6,5 g de mélange (C_2Cl_6 + CCl_3-CCl_2NO) sont placés dans un tube scellé sous vide puis chauffés pour obtenir la décomposition de CCl_3-CCl_2NO. L'atmosphère du tube commence à se teinter en jaune à partir de 100° (chauffage par un bain d'huile).

La coloration bleue du produit a entièrement disparu à partir de 130-140°. On place alors le tube à l'obscurité et le laisse refroidir. Au bout de 24 heures le solide est décoloré et dans le tube on a une atmosphère de NOCl. Nous avons pu condenser celui-ci en un liquide rouge dans la pointe du tube.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)}$ = 164 cm^3

Composition centésimale des gaz :

NOCl	21,4 %	35,1 cm^3
NO	70,9 %	116,3 cm^3
N_2	7,7 %	12,6 cm^3

Nous avons recherché CO_2, N_2O et CO sans résultat.

Bilan de l'azote :

N introduit avec le produit = 1,52 x 6,5	= 99 mg
Poids N en NOCl	= 21,9 mg
Poids N en NO	= 72,6 mg
	94,5 mg

2ème essai

Dans un second essai nous avons introduit une quantité de produit que nous avons décomposé, puis réexposé à la lumière. On constate alors une diminution de l'atmosphère de NOCl dans le tube, ce qui montrerait que NOCl se recombine à la lumière solaire.

Le volume des gaz est de 108 cm^3

Composition centésimale :

NOCl : 18,4 %

NO : 65,2 %

N_2 : 16,3 %

ETUDE DU COMPOSE $C_4 Cl_9NO$

- Hydrogénation du composé F = 90°

Ig de produit

Nickel de Raney provenant de 5g d'alliage.

55 cm^3 CH_3OH

Dans la solution alcoolique nous dosons 735 mg de Cl^- ; Cl^- engagé = 803 mg

Après précipitation de l'hydroxyde de nickel et addition d'un excès de NaOH on entraîne à la vapeur d'eau.

Dans la solution d'amine obtenue on additionne de HCl dilué et essaie de cristalliser un chlorhydrate. On obtient un produit déliquescent F = 75-80° (litt F = 76-78° pour $CH_3-CH_2-NH_2,HCl$)

Dosage N (Kjeldahl)

subst : 26,9 mg	3,17 cm^3 H_2SO_4 0,1N	16,49 % N
	calc pour $C_2H_5-NH_2,HCl$	17,1 % N
	et $C_4H_9-NH_2,HCl$	12,78 % N

Nous avons formé le dérivé p-toluènesulfonylé de l'amine.

Nous l'avons obtenu cristallisé dans l'alcool F = 63-64°

$SO_2 - NH - C_2H_5$ (litt F = 63°)

Essai de mélange avec du produit préparé à partir d'éthylamine : Pas de dépression F = 63°.

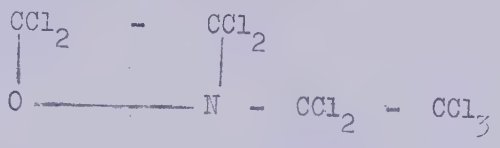
Par contre avec normale F = 41°

essai mélange = 50°

secondaire F = 54-55°

essai mélange = 49°

Nous sommes donc bien en présence d'éthylamine et non pas de butylamine. Ceci tendrait à prouver qu'il y a coupure de la molécule et que celle-ci possède bien un pont NO



FORMATION DE CO_2 LORS DE L'ACTION DE NOCl SUR LE $CCl_2 = CCl_2$

1) Action de NO sur le tétrachloréthylène.

1,2g $CCl_2 = CCl_2$ (0,0072 mole)

268,3 cm^3 de gaz dont 222,7 cm^3 NO

et (45,6 cm^3 N_2 comme impureté)

Il ne semble pas y avoir de changement après un mois de réaction.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)}$ = 265,4 cm^3

NO	:	82,4 %	: 218,7 cm^3
N_2	:	17,6 %	: 46,7 cm^3
			265,4 cm^3

La composition du gaz est la même. Il n'y a donc pas eu de réaction. Nous n'avons pas trouvé de CO_2 ou $COCl_2$ dans les gaz. En Présence de peroxyde de benzoyle une coloration bleue apparaît.

2) Action de N_2O_4 sur $CCl_2 = CCl_2$

La réaction est lente à la lumière solaire contrairement à celle obtenue avec $CHCl = CCl_2$. Cependant on a, après 2 mois, une

atmosphère de NOCl et du CO_2.

0,820g N_2O_4 (0,0089 mole)

1,412g $CCl_2=CCl_2$ (0,0085 mole)

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)} = 374\ cm^3$

NOCl	: 18,37 %	:	68,7 cm^3
CO_2	: 38,35 %	:	143,2 cm^3
NO	: 40,0 %	:	149,6 cm^3
N_2	: 3,28 %	:	13,4 cm^3

Il y a en outre formation de produit solide.

La quantité de CO_2 formé est donc importante.

BURROWS et HUNTER (68) décrivent l'action de HNO_3 sur $CCl_2=C$

. Avec HNO_3 concentré ils n'obtiennent rien. Avec HNO_3 fumant il y a dégagement de CO_2, HCl et d'oxydes de l'azote. Le produit liquide très peu lacrymogène contient surtout du C_2Cl_4 inchangé.

BILTZ (73) a étudié l'addition de N_2O_4 à C_2Cl_4 et obtient $CCl_2NO_2 - CCl_2NO_2$ (F = 143-144°); chauffé légèrement au-dessus de son point de fusion ce produit donne un dégagement d'oxydes de l'azote et du C_2Cl_4 avec des traces de produits lacrymogènes.

3) <u>Action de NO sur $CCl_3 - CCl_2NO$</u>

4g mélange C_2Cl_6 + $CCl_3 - CCl_2NO$ (1,2 % N)

215,5 cm^3 NO et 6,2 cm^3 N_2

Au début de la réaction nous avons une atmosphère incolore et un produit bleu. Après 1 mois ½ le produit est presque blanc et on a une légère coloration des gaz par NOCl.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)} = 250\ cm^3$

La volume des gaz a augmenté.

NOCl	: 8,4 %	:	21 cm^3
CO_2	: 8,4 %	:	21 cm^3
NO	: 70,66%	:	176,6 cm^3
N_2	: 12,54%	:	31,3 cm^3

Volume NO ayant réagi : 38,9 cm^3 $\begin{cases} 21\ cm^3 & NOCl \\ 17,9\ cm^3 & N_2 \end{cases}$

Volume N_2 formé = 31,3 - 6,2 = 25,1 cm^3

dont 9 cm^3 viennent de NO

et 16,1 cm^3 de $CCl_3 - CCl_2NO$

On note donc bien un appauvrissement en produit organique azoté.

Le rôle de NO formé dans la réaction de $CCl_2 = CCl_2$ avec NOCl est donc capital pour la formation de CO_2. Mais c'est en agissant sur CCl_3-CCl_2NO et non sur $CCl_2 = CCl_2$ que le monoxyde d'azote donne CO_2.

4) Action de NOCl sur CCl_3- CCl_3.

On pouvait cependant se demander si l'oxydation de l'hexachloréthane par NOCl pouvait conduire à CO_2. Nous avons donc placé :

0,680g NOCl (0,0103 mole)

2g CCl_3-CCl_3 (0,0084 mole)

en tube scellé vidé d'air et exposé à la lumière solaire.

L'aspect du tube n'a pas changé après 2 mois d'exposition.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)}$ = 236 cm^3

Volume NOCl engagé : 232 cm^3

La volume des gaz n'a pas changé.

Les gaz sont absorbés par la NaOH à 40 %.

Dosage Cl^- sur la solution de NaOH

Cl^- dosé = 99,4 mg

$V_{(0,760)}$ du prélèvement : 62,4 cm^3

Cl^- calculé = 98,8 mg

On ne se trouve donc qu'en présence de NOCl. La recherche de CO_2 s'est avérée négative. Il y a cependant quelques traces de NO formé lors de l'action de NOCl sur le mercure de la burette à gaz.

Le mécanisme intime de la formation de CO_2 n'est cependant pas connu et les essais faits en ce sens n'ont pas conduit à des résultats positifs. NO est sans action sur $COCl_2$ ou HCl à température ambiante

et à la lumière solaire. NOCl ne réagit pas sur le phosgène dans les mêmes conditions.

D'ailleurs l'action de NOCl sur les polyhalogénoéthylènes ne nous a pas permis de déceler dans les gaz HCl ou $COCl_2$. Cependant le rôle de NO semble capital dans la formation de CO_2. Il réagit directement sur le trichloréthylène mais pas sur le tétrachloréthylène. L'atome d'hydrogène dans la molécule de trichloréthylène a donc un rôle important.

Nous avons vérifié ceci par action de NO sur le chlorure de vinyle $CHCl = CH_2$.

Le monoxyde d'azote réagit sur le chlorure de vinyle, toutefois sans donner des quantités considérables de CO_2 .

0,961g $CHCl = CH_2$: 342 cm^3 (introduit en ampoule)

158,7 cm^3 NO

26,3 cm^3 N_2

En fin de réaction l'atmosphère est incolore après avoir pris légèrement une teinte de NOCl au début de la réaction. Il y a d'autre part un peu de liquide sur les parois et du solide qui est vraisemblablement du $CHCl = CH_2$ polymérisé.

Analyse des gaz :

Soluble NaOH 40% = 7,12% (CO_2 + traces de HCl)

NO = 16,0% : 55,5 cm^3

$CHCl = CH_2$ = 62,88% : 218 cm^3

N_2 = 14,0 % : 48,6 cm^3

103,2 cm^3 de NO ont réagi

44,6 cm^3 ont donné 22,3 cm^3 de N_2

58,6 cm^3 ont été fixés par le chlorure de vinyle.

La quantité de CO_2 formé est de 25 cm^3 car le Cl^- de la partie soluble NaOH est à l'état de traces. La présence de NO avec des composés chlorés et hydrogénés conduit donc à la formation de CO_2.

Chapître 3ème

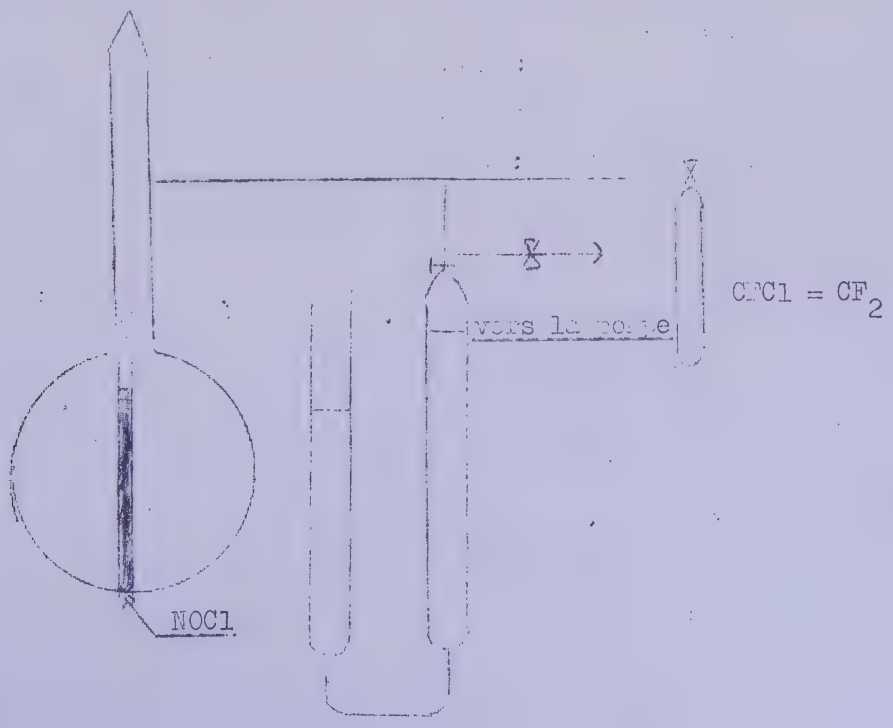
ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR LE TRIFLUORCHLORÉTHYLÈNE

Nous n'avons réalisé d'essais qu'à la lumière solaire, à température ambiante en opérant dans des ballons de 2 litres car le trifluorchloréthylène est utilisé gazeux.

Pour réaliser ces essais nous avons opéré de la façon suivante. Le chlorure de nitrosyle est introduit en ampoule dans le ballon dont on scelle ensuite le col. On réalise le vide à l'aide d'une pompe par la tubulure latérale. Le trifluorchloréthylène dont nous disposions était stocké dans une bombe. Nous relions la bombe au ballon à réaction. Nous opérons par l'intermédiaire d'une burette à gaz et faisons le vide dans les caoutchoucs de jonction, avec une pompe à huile (1mm). D'autre part, la burette à gaz nous permet de mesurer la pression du gaz introduit dans le ballon et sert de volant pour obtenir la pression désirée.

Le gaz est envoyé dans le ballon. Nous restons légèrement en dessous de la pression atmosphérique afin de pouvoir sceller la tubulure latérale. Nous étirons celle-ci de façon à avoir une pointe éffilée qui nous permettra en la reliant à la burette d'analyser les gaz en fin de réaction.

Une fois le ballon scellé, nous refroidissons par un mélange glace-sel puis brisons la tige de l'ampoule de NOCl. Celui-ci distille. Nous exposons alors les ballons à la lumière solaire.



1er essai

6,2g NOCl (0,094 mole) R = 1,04

2005 cm^3 $CFCl = CF_2$ (0,090 mole)

l'atmosphère est jaune-rouge Elle devient verte après 24 heures. Il apparaît en même temps quelques gouttes de liquide. La quantité de liquide croît ensuite. Le gaz est vert pendant 24 heures puis l'atmosphère devient jaune. La teinte verte est due à la formation transitoire d'un composé nitrosé bleu gazeux. En opérant avec un excès de $CF Cl = CF_2$ on voit l'atmosphère devenir bleue.

Au bout de 6 jours il s'est formé un liquide jaune-orangé.

Après 1 mois de réaction il y a toujours du chlorure de nitrosyle et formation d'un mince dépôt translucide sur les parois du ballon.

Nous analysons les gaz après 3 mois de réaction. On a un liquide orangé, un solide blanc et une atmosphère de vapeurs rousses.

Analyse des gaz :

Le trifluorchloréthylène est soluble dans le C_6H_6 ou l'alcool. On absorbe par la NaOH à 40% le chlorure de nitrosyle en excès, ainsi que N_2O_4, CO_2 et les chlorures et fluorures d'acides gazeux éventuellement formés. Nous n'avons pu séparer ces différents composés.

Après élimination de ces composés on absorbe NO par $FeSO_4$, puis le trifluorchloréthylène par l'alcool. Le résidu est constitué par de l'azote.

Nous avons vérifié l'absence de O_2 et de CO.

$V_{(0,760)}$ = 1895 cm^3

% soluble NaOH : 39,4% dont 10% NOCl

% N O : 18,7% ⟷ 16,7% N engagé

% CF_2= CFCl : 16,1%

% N_2 : 25,5% ⟷ 45,58% " "

Sur la partie soluble dans NaOH 40% à 0° on dose des fluorures. Le gaz trouble aussi l'eau de chaux. Il y aurait 28,79% d'azote organique.

Le liquide contient en suspension un peu de produit solide. Ce solide est filtré et mis immédiatement en tube scellé. Ce produit se décompose tout de suite à l'air dès la température ambiante en dégageant des vapeurs nitreuses.

Nous plaçons une petite quantité de ce produit en ampoule dans un tube vidé d'air. Il dégage dès la température ambiante des vapeurs rousses.

On le chauffe jusque 100° pour le décomposer complètement.

On a alors un solide blanc et une atmosphère de vapeurs nitreuses. Condensées en un point à -20° ces vapeurs donnent un liquide bleu (N_2O_3)

Les gaz formés sont entièrement absorbés par NaOH (67%) et $FeSO_4$ (23%). Il n'y a pas de chlorure dans la solution de NaOH, donc pas de NOCl dans les gaz, mais on y dose par contre des fluorures.

Dosages d'azote par DEVARDA :

subst : 32,1mg. On prélève et pèse la substance en ampoule scellée puis l'hydrolyse par NaOH à 40% en atmosphère oxydante afin d'éliminer NO.

3,12 cm^3 H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ N : 13,6%

Ce produit doit-être un composé dinitré ou plutôt nitronitrosé car il donne NO+NO_2 et pas de NOCl dans les gaz de décomposition.

calc. pour $CF_2NO - CF\,ClNO_2$ N : 14,5%

Distillation du liquide :

Nous avons 6,8g de produit.

1ère fraction	E = 37-42°	1,5g
2ème fraction	E = 80-108°	3,1g

Dosages (2ème fraction)

N (MI. Kjeldahl)

subst : 99,2mg 3,35 cm^3 H_2SO_4 0,1N N : 4,7%

Cl (Na_2O_2 ; potentiométrie)

subst : 86,8mg 14,5 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ Cl : 23,7%

calc. pour $CFClNO_2 - CF_2Cl$ N : 7,07% Cl : 35,8%

Il s'agit donc d'un mélange.

2ème essai

9,3g NOCl (0,14 mole), R = 1,59

1990 cm^3 $CFCl = CF_2$ (0,088 mole)

Durée de l'essai : 4 mois

En fin de réaction nous avons une atmosphère jaune-rouge et un solide blanc au sein du liquide jaune.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)} = 3051\ cm^3$

Composition centésimale :

Soluble NaOH	: 37,7%	dont 15,2 % NOCl	
NO	: 24,1%	23,11% N engagé	
$CF_2 = CFCl$	: 11,7%		
N_2	: 26,5%	<⟶> 50,8 % N engagé	

Distillation sous pression atmosphérique du liquide.

Nous recueillons 3 fractions.

1ère fraction	E = 37-45°		
2ème fraction	E = 77-82°	4,36% N	10,4% Cl
3ème fraction	E =100-110°	4,97% N	24,1% Cl

3ème essai

3,2g NOCl (0,049 mole) R = 0,50

11,36g $CF\ Cl = CF_2$ (0,097 mole)

Nous avons opéré ici avec un excès de $CF\ Cl = CF_2$ ($2\ CFCl = CF_2$ + NOCl). Au bout de 24 heures l'atmosphère du ballon est bleue puis devient incolore après 48 heures et il se forme un liquide vert. La réaction dure 2 mois. On a alors une atmosphère incolore n'ayant ni vapeurs nitreuses, ni NOCl et un liquide vert contenant quelques cristaux en suspension.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)} = 646\ cm^3$

Composition centisémale

% soluble NaOH	: 24,59%		
Il n'y a pas de NO			
$CFCl = CF_2$	: 46,72%	13,85% du $CFCl = CF_2$ engagé	
N_2	: 28,69%	33 % de N engagé	

Nous notons ici la formation d'un composé nitrosé gazeux intermédiaire. D'autre part, l'absence de NO dans les gaz en fin de réaction est à remarquer.

Le produit liquide donne des fractions de distillation analogues à celles vues plus haut.

Une première fraction riche en $CF_2Cl - CFCl_2$

E = 50-58° (litt : E = 47-48°)

Une deuxième fraction de 1g riche en $CF_2Cl - CF\,Cl\,NO_2$

E = 78-83° (litt E = 77-78°)

et enfin un liquide incolore E = 104-110° constitué sans doute par des produits de polymérisation de $CFCl = CF_2$.

4ème essai

6,3g NOCl (0,096 mole) R = 0,96

11,71g $CF_2 = CFCl$ (0,10 mole)

Après 3 heures de réaction les gaz deviennent verts et on note l'apparition d'un peu de liquide. Après 3 mois il y a toujours une atmosphère de vapeurs rousses dans le ballon. Le liquide formé contient aussi un solide blanc en suspension. Nous avons condensé à -60° le gaz formé. Celui-ci donne un liquide vert, probablement un mélange de NOCl et d'oxydes de l'azote.

Analyse des gaz :

$V_{(0,760)} = 904\ cm^3$

Soluble NaOH : 43,5%

NO : 14,1% ⟷ 5,92% N engagé

$CFCl = CF_2$: 7,9%

N_2 : 34,5% ⟷ 28,93% " "

Par distillation nous avons aussi séparé 3 fractions.

La 1ère riche en $CFCl_2 - CF_2Cl$,

La 2ème en $CFClNO_2 - CF_2Cl$ et

la 3ème est constituée par des corps non identifiés.

Afin d'obtenir du trifluoro -1-1-2 trichloro-1-2-2 éthane pur nous avons réuni les fractions obtenues dans différentes opérations. Nous les avons lavées à l'eau, décantées, séchées puis distillées.

On recueille alors un produit incolore d'odeur piquante :

E = 47-49°

Dosage de $CF_2Cl - CFCl_2$

Cl (Na_2O_2 ; potentiomètre)

subst : 48mg 18,3 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ % Cl = 54,1%

calc. pour $C_2F_3Cl_3$ % Cl = 56,80%

Avec les corps riches en chlore le dosage par cette méthode est toujours un peu faible.

n_D^{20} = 1,346 d_{20}^{20} = 1,584 (litt n_D^{25} = 1,3598 d_4^{20} = 1,61)

Rm calc : 25,76 ; tr : 25,20.

Nous avons redistillé les 2èmes fractions pour rectifier le trifluoro-1-1-2 dichloro-1-2 nitro-2 éthane. Nous obtenons un composé liquide incolore : E = 77-78°.

Dosages

N (HI.Kjeldahl)

subst : 63mg 3,17 cm^3 H_2SO_4 0,1N N : 7,04%

Cl (Na_2O_2 potentiomètre)

subst : 42mg 9,9 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$ Cl : 33,4%

calc. pour $C_2F_3Cl_2NO_2$ N : 7,07% ; Cl : 35,85%

n_D^{20} = 1,368 d_{20}^{20} = 1,605 (litt : n_D^{20} = 1,3727 d_4^{20} = 1,6202)

Rm tr : 27,76 ; calc : 27,39.

Dans ces essais nous avons donc caractérisé ces deux composés décrits par YAKOUBOVITCH et HASZELDINE. Dans les gaz nous avons isolé NO et N_2 mais il se forme en outre des oxydes d'azote en équilibre avec un solide incolore. Il y a aussi formation d'un composé fluoré gazeux. Ce composé attaque même le verre au point de perforer les ballons après plusieurs mois.

Les résultats analytiques sont consignés dans le tableau 7.

POIDS NOCl	POIDS $CFCl=CF_2$	R	COMPOSITION CENTESIMALE			BILAN DE L'AZOTE				DUREE DE L'ESSAI	$V_{(0,760)}$	$V_{(76}$ pour 10 g NOCl
			% soluble ds NaOH	% NO	% N_2	% $CFCl=CF_2$	% N en NO	% N en N_2	%N en N orga ou vapeurs nitreuses			
3,2 g	11,35g	0,5	24,59	0	28,68	46,72	0	33	67	2 mois	646	2018
6,3 g	11,71g	0,96	43,5	14,1	34,5	7,90	5,92	28,93	65,15	3 mois	904	1430
6,7 g	11,6 g	1	46,6	4,8	24,9	23,7	5,52	57,3	37,18	2 mois	2638	3930
6,2 g	11,6 g	1,04	39,4	18,7	25,5	16,1	15,7	45,58	37,72	3 mois	1895	3050
7,4 g	10,2 g	1,23	38,5	6,57	30,43	24,5	9,3	86,4	4,3	1 an	3593	4855
9,3 g	10,1 g	1,59	37,7	24,1	26,5	11,7	23,11	50,8	26,09	4 mois	3051	3280

TABLEAU 7

MÉTHODES ANALYTIQUES

I. Dosage des éléments

A) Dosage de l'azote organique.-

Nous l'avons dosé par semi-micro-Kjeldahl. La minéralisation est faite dans un matras à l'aide de H_2SO_4 concentré, en présence de K_2SO_4 et $CuSO_4$ comme catalyseurs, si l'azote est sous forme réduite. Par contre pour doser les groupements NO ; = N - OH ; NO_2 nous réalisons au préalable une réduction en tube scellé par HI à 180° pendant 12 heures (74)

B) Les nitrites et nitrates obtenus par hydrolyse de NOCl par NaOH 40% froide sont dosés par la méthode de DEVARDA, sous forme de NH_3.

C) Le chlore a été dosé potentiométriquement sous forme de Cl^- par $AgNO_3$.

Nous avons minéralisé nos composés chlorés par Na_2O_2 à la bombe de PARR (75). Le fluorure éventuellement présent ne gêne pas le dosage des chlorures par la suite. Par contre, les corps riches en chlore (comme l'hexachloréthane, le pentachloréthane) se dosent mal par cette méthode.

D) Lorsque nous avons dosé le fluor, nous l'avons fait à l'état de F^- par le nitrate de thorium. La solution de $Th(NO_3)_4$ est titrée au préalable par une solution étalon de NaF. L'alizarine S sert d'indicateur de fin de réaction. Après précipitation de ThF_4, les ions Th^{++++} en excès donnent une coloration rose souvent adsorbée par le précipité blanc de ThF_4. Aussi le virage est-il assez difficile à voir.

Le dosage doit être fait dans des conditions précises de pH et de concentration en F^- :

pH = 2,9 à 3,1 (tamponner par CH_2Cl-CO_2H et $CH_2Cl - CO_2Na$)

15 à 20 mg de F^- à doser.

La minéralisation du fluor a été faite par le Na au sein de l'ammoniac liquide suivant la méthode de VAUGHN et NIEUWLAND (77) modifiée par MILLER (76).

La substance à doser est introduite dans cette solution dans une petite ampoule en verre. Une fois terminée la déshalogénation on laisse évaporer NH_3 et élimine le Na en excès par C_2H_5OH.

Dans la plupart des cas le dosage du fluor n'a pas été effectué car le groupement CF_3 très stable ou l'atome de fluor n'étaient pas touchés par les opérations réalisées sur ces composés.

2. Dosage de fonction et groupement.

A) Les doubles liaisons ont été dosées par la méthode de MACILHINEY (37). Le brome s'additionne à l'obscurité sur les composés éthyléniques, mais cette réaction est parfois accompagnée de réaction de substitution. On sépare donc ces 2 réactions grâce à la formation de HBr dans le 2ème cas.

B) Le dosage des groupements méthoxy ou éthoxy a été effectué par la méthode de ZEISEL modifiée par VIEBÖCK (78).

Au cours de notre travail nous avons précisé les méthodes suivant lesquelles ont été conduites les analyses de gaz.

Les points de fusion des composés sont pris au tube de Thiele et les températures ne sont pas corrigées.

R E S U M E

Les atomes de fluor substitués sur des composés aromatiques à chaîne latérale éthylénique influent sur l'addition de NOCl à une double liaison. Nous avons vu que la substitution d'un atome de fluor sur le noyau benzénique en para de la chaîne éthylénique fait croître le rendement en nitrosochlorure. Nous avons pu ainsi isoler plusieurs de ces composés qui n'étaient pas décrits dans la littérature, ainsi que les amines fluorées correspondantes obtenues par hydrogénation des nitroso-chlorures.

La présence d'un groupement trifluorométhyle en méta de la double liaison n'empêche pas l'action de NOCl mais ne nous a pas conduit à la formation de nitrosochlorures. Le chlorure de nitrosyle réagit cependant rapidement et donne des composés dichlorés ou chloronitrés. Nous avons pu parfois caractériser ceux-ci par hydrogénation en amines trifluorométhylées.

Un groupement CF_3 en α de la double liaison empêche toute addition de NOCl ou presque, et les réactifs, même après chauffage, restent pratiquement sans changement. Ceci s'explique par le caractère fortement électronégatif du groupement CF_3 et son effet inductif sur les carbones voisins.

La 2ème partie de ce travail nous a montré la complexité des mécanismes de réaction de NOCl avec les polyhalogénoéthylènes.

A 100° et à l'obscurité, NOCl agit comme agent chlorurant, et nous obtenons des composés saturés par du chlore. Il se forme du monoxyde d'azote.

La dissociation partielle de NOCl à la lumière solaire et à température ordinaire nous donnent simultanément différents types de réactions. Il peut y avoir addition d'une molécule de NOCl sur la double liaison avec formation de composés chloronitrosés. Avec $CHCl = CCl_2$ on obtient rapidement une intense coloration bleue due à $CHClNO-CCl_3$. Le composé CCl_3-CCl_2NO obtenu à partir de $CCl_2 = CCl_2$ imprègne la masse de

C_2Cl_6 formé en même temps. Le trifluorchloréthylène donne un gaz bleu $CFClNO-CF_2Cl$. La polarité de la molécule conditionne cette addition.

Le chlore s'additionne aussi d'une façon symétrique pour donner des composés chlorés tels que $CHCl_2-CCl_3$, C_2Cl_6 et $CF_2Cl-CFCl_2$.

Le monoxyde d'azote sert souvent de molécule oxydante. Le composé nitrosé donne un produit nitré avec formation d'azote. C'est le cas de $CHClNO-CCl_3$ et $CFClNO-CF_2Cl$ qui donnent respectivement $CHClNO_2-CCl_3$ et $CFClNO_2 - CFCl_2$, tandis que disparaît la belle coloration bleue et que la quantité d'azote des gaz croît.

Par contre le composé CCl_3-CCl_2NO ne donne pas de produit nitré.

Parfois cette oxydation par NO va jusqu'à la formation de CO_2 et de $CHCl_2 - CO_2H$ par exemple.

Ces réactions sont les principales mais il en existe d'autres puisque nous avons isolé des composés azotés à condensation en carbone plus élevée. Nous avons vu aussi que l'action de NO sur les polyhalogénoéthylènes peut parfois conduire à un produit d'addition.

LISTE DES ABRÉVIATIONS UTILISÉES

Angew. Chem.	:	Angewandte Chemie
Ber. dtsch. Chem. Ges.	:	Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft
Bull. Chem. Soc. Jap.	:	Bulletin of the Chemical Society of Japan
Bull. Soc. Chim. Belges	:	Bulletin des Sociétés chimiques belges
Bull. Soc. Chim.	:	Bulletin de la Société chimique de France
Can. J. Research.	:	Canadian Journal Research
Chem. Abstr.	:	Chemical Abstracts
Chem. Zbl.	:	Chemisches Zentralblatt
C.R.	:	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences.
Dokl. Akad. Nauk. SSSR.	:	Doklady Akademii Nauk SSSR
Ind. Eng. Chem.	:	Industrial and Engineering Chemistry
J. Am. Chem. Soc.	:	Journal of the American Chemical Society
J. Chem. Soc.	:	Journal of the Chemical Society
Lieb. Ann.	:	Justus Liebig's Annalen der Chemie
Proc. Roy. Soc.	:	Proceedings of the Royal Society
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.	:	Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas
Zh. Obshch. Khim.	:	Zhurnal obshchej Khimii
Z. Physiol. Chem.	:	Zeitshrift (Hoppe Seyler's) für Physiologische Chemie

B I B L I O G R A P H I E

I - N.M. BUNGE -

Ber. dtsch. Chem. Ges. 1871 ; 4 ; 289

2 - W.A. TILDEN -

J. Chem. Soc. 1875, 28, 514

3 - O. WALLACH -

Lieb. Ann 1888, 245, 253

Ber. dtsch. Chem. Ges. 1895, 28, 1308

4 - A. BAEYER -

Ber. dtsch. Chem. Ges. 1895, 28, 648 et 1586

5 - R. PERROT -

C.R. 1936, 203, 329-31

Thèse, Paris 1939

6 - R. HOLBEIN -

Thèse, Strasbourg 1953

6 Bis - R. PERROT ET P. WODEY -

Bull. Soc. Chim. 1951, 174

7 - P. WODEY -

Thèse, Besançon 1957

7 Bis - R. PERROT ET G. BAUDRY -

Bull. Soc. Chim. 1958, 755

8 - R. THERMET -

Thèse, Lyon 1949

9 - G. SCHIEMANN ET R. PILLARSKY -

Ber. dtsch. Chem. Ges. 1931, 64, 1340

10 - G.B. BACHMANN ET L.L. LEWIS -

J. Am. Chem. Soc. 1947, 69, 2022-25

11 - J.H. SIMONS ET E.O. RAMLER -

J. Am. Chem. Soc. 1943, 65, 389

12 - DU PONT DE NEMOURS -

U.S.P. 2.085.736. 6 Juillet 1937

13 - F. WEISS -

Thèse, Strasbourg 1954

14 - S.G. COHEN - H.T. WOLOSINSKI - P.J. SCHWER -

J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 3439-40

15 - J.H. SIMONS - W.T. BLACK - R.F. CLARK -

J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 5621-22

16 - J.B. DICKEY -

Brevet U.S. n° 2.475.423. 5 Juillet 1949

17 - C.W. WHITTAKER - F.O. LUNDSTROM - A.R. MERZ -

Ind. Eng. Chem. 1931, 23, 1410-13

18 - L. CABUT -

Thèse, Besançon 1957

18 Bis - R. PERROT ET R. HOLBEIN -
C.R. 1952, 234, 2607

19 - J.D. ROBERTS - R.L. WEBB - E.A.M. ELHILL -
J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 408

20 - R. HOLBEIN -
Thèse, Strasbourg 1953, 48

21 - R. PERROT ET R. HOLBEIN -
Bull. Soc. Chim. 1949, 578 et 690

22 - A.L. HENNE ET S. KAYE -
J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 3369

23 - A.L. HENNE ET M. NAGER -
J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 5527

24 - R.N. HASEZLDINE -
J. Chem. Soc. 1952, 2504
J. Chem. Soc. 1953, 1199 et 1592

25 - C. DEVIN -
Thèse, Besançon 1960, 12

26 - L.N. FERGUSON - A.Y. GARNER ET J.L. MACK -
J. Am. Chem. Soc 1954, 76, 1250

27 - L.A. BROCKS -
J. Am. Chem. Soc. 1944, 66, 1295-97

28 - A. BRUYLANTS -
Bull. Soc. Chim. Belges 1950, 59, 421-35

29 - W.A. TILDEN ET W.A. SHENSTONE -
J. Chem. Soc. 1877, 31, 554

30 - E. BAMBERGER -
Ber. dtsch. Chem. Ges. 1899, 32, 1805

31 - C.M. SUTER ET A.W. WESTON -
J. Am. Chem. Soc. 1941, 63, 602-5

32 - C. SCHOTTEN -
Ber. dtsch. Chem. Ges. 1884, 17, 2544
E. BAUMANN -
Ber. dtsch. Chem. Ges. 1886, 19, 3218

33 - C. LIEBERMANN -
Ber. dtsch. Chem. Ges. 1874, 7, 248

34 - D. SEYMOUR -
J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 1177-79
35 - A.W. WESTON -
J. Am. Chem. Soc. 1943, 65, 674-7
36 - C.M. SUTER ET A.W. WESTON -
Chem. Abstr. 1948, 5469
U.S.P. n° 2.441.518, 11 Mai 1948
37 - P.C. Mac ILHINEY -
J. Am. Chem. Soc. 1894, 16, 275
et
J. Am. Chem. Soc. 1899, 21, 1084
38 - R. STOERMER ET H. KOOTZ -
Ber. dtsch. Chem. Ges. 1928, 61, 2330
39 - J. RISI ET D. GAUVIN -
Can. J. Research. 1936, 14, 255
40 - L. GOERNER ET J.W. PEARCE -
J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 2304-5
41 - F. BERGMANN ET J. SZMUSZKOWICZ -
J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 2748-52
42 - G.C. FINGER - N.H. NACHTRIEB ET F.H. REED -
Chem. Abstr. 1939, 33, 6271
43 - J. HARTWELL -
Organic. Syntheses 1944, 24, 22-4
44 - C.S. MARVEL - C.G. OVERBERGER - R.E. ALLEN ET J.H. SAUNDERS -
J. Am. Chem. Soc. 1946, 68, 736-8
45 - M.W. RENOLL -
J. Am. Chem. Soc. 1946, 68, 1159-61
Brevet U.S. n° 2.414.330. 14 Janvier 1947
46 - M. MARKARIAN -
Chem. Abstr. 1950, 3026
Brevet U.S. n° 2.477.543. 26 Juillet 1949
47 - J.H. SAUNDERS - R.S. SLOCOMBE ET R.E. HARDY -
J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 752
48 - E.T. MAC BEE - O.R. PIERCE ET D.O. MEYER -
J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 917-9

49 - R.G. JONES -
J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 143-4
50 - R.N. HASZELDINE -
J. Chem. Soc. 1953, 2075-81
51 - A. YA. YAKOUBOVITCH ET A.L. LEMKE -
Zh. Obshch. Khim. 1949, 19, 649-59
Chem. Abstr. 1950, 1011
52 - A. YA. YAKOUBOVITCH - V.A. SHPANSKII ET A.L. LEMKE -
Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 1954, 96, 773-6
Chem. Abstr. 1955, 8785
53 - A. YA. YAKOUBOVITCH - V.A. SHPANSKII ET A.L. LEMKE -
Zh. Obshch. Khim. 1954, 24, 2257-66
Chem. Abstr. 1956, 206
54 - R.N. HASZELDINE -
Brit. n° 770.618. 20 Mars 1957
Chem. Abstr. 1957. 14.790
55 - P. DUHAUT ET P. BAUMGARTNER -
Bull. Soc. Chim. 1959, 1540
56 - A. KISS -
Rev. Trav. Chim. Pays-Bas 1923, 42, 665
57 - G.B. KISTIAKOWSKY -
J. Am. Chem. Soc. 1930, 52, 102
58 - E.J. BOWEN ET J.F. SHARP -
J. Chem. Soc. 1925, 127, 1026
59 - C.R. BAILLEY ET A.B.D. CASSIE -
Proc. Roy. Soc. 1934, 145A, 336
60 - G.L. NATANSON -
Acta. Physico-Chim. URSS. 1932, 11, 52
61 - H. RHEINBOLDT ET M. DEWALD -
Lieb. Ann. 1927, 455, 300-14
62 - W. STEINKOPF ET M. KUHNEL -
Ber. dtsch. Chem. Ges. 1942, 75, 1323-30
Chem. Abstr. 1943, 37, 4687

63 - F.W. KIRKBRIDGE -

U.S.P. n° 2.292.129, 4 Août 1942

Chem. Abstr. 1943, 37, 656

64 - W.T. MILLER -

U.S.P. n° 2.712.554. 5 Juillet 1955

Chem. Abstr. 1956, 6501

65 - R.N. HASZELDINE -

Brevet n° 1.150.312. 5 Août 1957

66 - C. DEVIN -

Thèse, Besançon 1960, 48

67 - R. BERGER -

Thèse, Strasbourg 1953

68 - R.B. BURROWS ET L. HUNTER -

J. Chem. Soc. 1932, 1357-1360

69 - H. METZGER ET E. MÜLLER -

Ber. dtsch. Chem. Ges. 1957, 90, 1179

E. MÜLLER - H. METZGER - D. FRIES -

Angew. Chem. 1959, 71, 229-36

70 - A.L. HENNE ET R.P. RUH -

J. Am. Chem. Soc. 1947, 69, 279-81

71 - O. SINAMARA ET N. INAMOTO -

Bull. Chem. Soc. Jap. 1954, 27, 152-6

72 - N. INAMOTO -

Chem. Zbl. 1959, 11.528

J. Soc. Org. synth. Chem. Jap. 1958, 16, 454-58

73 - H. BILTZ -

Ber. dtsch. Chem. Ges. 1902, 35, 1530

74 - A. FRIEDRICH -

Z. physiol. Chem. 1933, 216, 68

75 - S.W. PARR -

J. Am. Chem. Soc. 1903, 30, 764

76 - J.F. MILLER - H. HUNT, E.T MC BEE -

Ind. Eng. (1947) 19, 148

77 - T.H. VAUGHN ET J.A. NIEUWLAND -
Ind. Eng. (1931) 3, 274

78 - F. VIEBOCK -
Ber. dtsch. Chem. Ges. 1930, 63, 2818 et 3207

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE

Partie Théorique : Action du chlorure de nitrosyle sur des composés aromatiques fluorés à chaîne latérale éthylénique. 3

Partie Expérimentale

Chapitre I : Préparation du chlorure de nitrosyle 10

Chapitre II: Composés monofluorés en para de la chaîne éthylénique. 13

Chapitre III: Composés trifluorométhylés en méta de la chaîne éthylénique 34

Chapitre IV : Composés trifluorométhylés en ϕ de la liaison éthylénique 52

DEUXIEME PARTIE

Partie Théorique : Action du chlorure de nitrosyle sur des polyhalogénoéthylènes 61

Partie Expérimentale :

Chapitre I : Action du chlorure de nitrosyle sur le trichloréthylène 72

Chapitre II: Action du chlorure de nitrosyle sur le tétrachloréthylène 99

Chapitre III: Action du chlorure de nitrosyle sur le trifluorochloréthylène 123

METHODES ANALYTIQUES 130

RESUME 132

BIBLIOGRAPHIE 134

DEUXIEME THESE

Propositions données par la FACULTÉ

Derniers perfectionnements des techniques et appareils de Chromatographie en phase gazeuse.

Vu et approuvé
Besançon le
Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Besançon

R. JACQUEMAIN

Vu et permis d'imprimer
Besançon le
Le Recteur de l'Académie
de Besançon

F. PONTEIL